

# Schlussbericht vom 25.03.2024

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21671 N

## Thema

Entwicklung einer Aluminium- und Vanadium-freien Titanlegierung auf Basis des IGF-Projektes 19708 N optimiert für die additive Fertigung von Dentalimplantaten und Abutments mittels selective laser melting (SLM)

## Berichtszeitraum

01.05.2021 – 30.11.2023

## Forschungsvereinigung

DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

## Forschungseinrichtung(en)

Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, Langer Kamp 8, 38106 Braunschweig

DECHEMA-Forschungsinstitut, Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

Gefördert durch:

## Ziele

Das Projekt wurde in elf experimentelle Arbeitspakete unterteilt, deren Ziele wie folgt definiert waren:

1. Grundlegende Untersuchungen an Dentalimplantaten: Einfache Muster-Dentalimplantate sollten aus Standardmaterial konventionell und per LPBF-Verfahren gefertigt und die Gefüge und mechanischen Eigenschaften ermittelt werden. Zusätzlich sollte aufbauend darauf ein Vergleich erfolgen. Für das Pulver des Standardmaterials sollte ein geeigneter LPBF-Prozessparametersatz systematisch bestimmt und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse untersucht werden. Optional hätten des Weiteren erste, dem LPBF-Druck nachgeschaltete Wärmebehandlungen durchgeführt und z. B. in Hinblick auf Gefüge und Eigenspannungen untersucht werden können.
2. Legierungsentwicklung und -herstellung im Labormaßstab: Auf Basis der im IGF-Projekt 19708 N (1) entwickelten Legierungen sollten insbesondere Silizium- und Hafnium-haltige Legierungen zur Erhöhung der konstitutionellen Unterkühlung und zur möglichen Bereitstellung von Kristallisationskeimen für Körner der  $\beta$ -Phase entwickelt und im Labormaßstab erschmolzen und untersucht werden. Zusätzlich war eine konventionelle Prozessierung der Legierungen z. B. durch Walzen oder Rundkneten und anschließendem Wärmebehandeln vorgesehen, um anhand der in diesem Zustand vorliegenden mechanischen Eigenschaften die Eignung der Legierungen zu bewerten.
3. Untersuchungen auf der LPBF-Anlage: Vielversprechende, neu entwickelte Legierungen sollten zu Pulver verdüst werden, um Versuche auf der LPBF-Anlage durchführen zu können. Ziel war zum einen die Untersuchung der Wirkung der Legierungselemente auf die bei der Erstarrung entstehenden  $\beta$ -Körner und die Bestimmung der Eignung der Legierungen für den LPBF-Druck. Diese Untersuchungen sollten für verschiedene Prozessparameter durchgeführt werden. Ergänzend dazu hätten erste nachgeschaltete Wärmebehandlungen durchgeführt werden können, um die Textur z. B. durch Pendelglühungen zu reduzieren. Derartige Wärmebehandlungen waren im Projekt als dritte Möglichkeit zur Texturreduktion neben einer Legierungsentwicklung vorgesehen.
4. Berücksichtigung der Sauerstoffaufnahme: Für ausgewählte Legierungen und Prozessparameter sollte ermittelt werden, wie hoch der Sauerstoffeintrag beim LPBF-Druck ausfällt, d. h. welche Sauerstoffgehalte nach dem LPBF-Druck gegenüber dem Ausgangspulver zu erwarten sind.
5. Entwicklung einer Baustrategie: Für besonders für den LPBF-Druck geeignete Legierungen sollten die LPBF-Prozessparameter optimiert und deren Einfluss auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Bei der Optimierung sollten dabei zusätzlich die Interessen der KMU mit einbezogen werden. Als weitere Untersuchungsmöglichkeit hätte die in Abhängigkeit der Prozessparameter vorliegende Oberflächenqualität betrachtet werden können. Zusätzlich war für ausgewählte Prozessparametersätze die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von gedruckten Bauteilen u. a. durch Zugversuche vorgesehen. Darüber hinaus sollten nachträgliche Wärmebehandlungen erfolgen, um deren Einfluss auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.
6. Fertigung von Musterbauteilen: Zur Überprüfung der erzielten Ergebnisse und zur Untersuchung der industriellen Anwendbarkeit und dem Nutzen für KMU und den Patienten sollten in Zusammenarbeit mit den Unternehmen des projektbegleitenden Ausschusses

- Muster-Dentalimplantate und -Abutments gedruckt und hinsichtlich des Gefüges, der Korrosionseigenschaften und der mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften sollte entweder direkt in den Unternehmen oder an den Forschungseinrichtungen durchgeführt werden.
7. Korrosionsuntersuchungen an Standardlegierungen und additiv gefertigten Teilen:  
Die Korrosionseigenschaften der additiv gefertigten Legierungen sollten mithilfe der potentiodynamischen Polarisierung untersucht und mit der Korrosionsbeständigkeit konventionell gefertigter Legierungen verglichen werden. Besonderer Fokus soll dabei auf dem Einfluss der Druckparameter und der damit resultierenden Oberflächen liegen.
  8. Untersuchung der Tribokorrosion:  
Da Implantatmaterialien neben korrosiven Milieus auch mechanischer Beanspruchung, bzw. Reibung ausgesetzt sind, sollten die Korrosionseigenschaften in Abhängigkeit des Verschleißes (mit Hilfe eines Tribometers) untersucht werden.
  9. Oberflächenmodifikation von SLM-Bauteilen durch Korundstrahlen und Ätzen:  
Durch stark inhomogene Oberflächen, aufgrund von Partikeln, Schmelzspuren und Verunreinigungen, sollten alle Oberflächen der additiv gefertigten Proben nachbehandelt werden. Das Ziel sollten Oberflächen sein, die als Grundlage für weitere Strukturierungen dienen oder für bestimmte Anwendungen (hochpolierte Oberflächen für Abutments) direkt eingesetzt werden können. Dafür sollten zum einen das Korundstrahlen zur Herstellung homogener aufgerauter Oberflächen und zum anderen das plasmaelektrolytische Polieren für hochpolierte Oberflächen verwendet werden. Ziel war die Entwicklung einer schnellen, nachhaltigen und kostengünstigen Oberflächenbehandlung im Vergleich zu konventionellen spanenden Verfahren.
  10. Plasmaanodisieren additiv gefertigter Komponenten:  
Für einen mechanischen Schutz sollten Proben beschichtet werden. Es wurde sich für die plasmaelektrolytische Oxidation entschieden, die im Vergleich zum Plasmaanodisieren (bei niedrigeren Spannungen) zu einer stärkeren Schichtadhäsion führen kann.
  11. Werkstofftechnische Untersuchungen der PEO-Schichten:  
Die entwickelten Schichten auf Titandioxid-Basis sollten auf ihre Adhäsion auf der Probenoberfläche bewertet werden. Neben einfachen „Tesa-Tests“ wurde dies mit Hilfe der Tribokorrosionsversuche untersucht. Zur Bewertung der Schichten sollten Schlitze angefertigt werden.

Die Ziele des Projektes wurden erreicht.

## **Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse**

Im Rahmen der durchgeführten Versuche und Analysen konnten im Wesentlichen die folgenden Ergebnisse erzielt werden:

1. Grundlegende Untersuchungen an Dentalimplantaten. Für Pulver aus CP-Titan Grade 1 wurde über eine statistische Versuchsplanung (Doehlert-Design) für die Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance ein LPBF-Prozessparameterfenster und ein Prozessparametersatz (optimierte Volumen-Prozessparameter) bestimmt, mit dem bei kleinen Bauteilen eine niedrige Porosität im gedruckten Zustand erzielt werden kann. Das Prozessparameterfenster kann nicht für alle Prozessparametersätze die nach dem Druck vorliegende Porosität richtig wiedergeben, ermöglicht KMU hingegen dennoch, die Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance potentiell gemäß den eigenen

Bedürfnissen hinsichtlich der Fertigung zu wählen. Der erneute Druck einer Probe mit wiederverwendetem, aber ungesiebt Pulver führte bei gleichen Prozessparametern zu einer deutlich höheren Porosität. Einer geeigneten Pulveraufbereitung zwischen Drucken kommt daher eine hohe Bedeutung zu. Im gedruckten Zustand liegt bei Verwendung der optimierten Prozessparameter massiver Martensit im Gefüge vor. Konventionelles Stangenmaterial aus Titan Grade 1 oder 4 weist hingegen ein klassisches globulares Gefüge auf, was durch ein Umformen und Rekristallisationsglühen erzielt wird, und z. B. bei konventionellen Dentalimplantaten verwendet wird. Im Zugversuch wies das Material im LPBF-gedruckten Zustand (optimierte Prozessparameter, zerspanend aus Rohlingen gefertigte Flachzugproben) mit einer mittleren Dehngrenze und Zugfestigkeit von ca. 663 MPa bzw. 747 MPa bessere mechanische Eigenschaften auf als das konventionelle Stabmaterial aus CP-Titan Grade 1, für das eine mittlere Dehngrenze und Zugfestigkeit von ca. 494 bzw. 606 MPa ermittelt wurde. Die Bruchdehnung des gedruckten Materials ist mit ca. 24% (unter Nichtberücksichtigung der Probe, bei der die Bruchdehnung durch die Bruchlage unterschätzt wird) hoch. Für die untersuchten Orientierungen der Zugprobenrohlinge auf der Substratplatte gegenüber der Aufbaurichtung lag keine deutliche Anisotropie der mechanischen Eigenschaften vor. Dies deutete sich bereits bei Texturanalysen an. Aufgrund dieser sehr guten mechanischen Eigenschaften im gedruckten Zustand erscheint zumindest für statische Anwendungsfälle keine nachträgliche Wärmebehandlung notwendig, weswegen auf deren Durchführung verzichtet wurde. Zusätzlich deuten die an unterschiedlich prozessierten Proben durchgeführten Härtemessungen darauf hin, dass die Prozessparameter die mechanischen Eigenschaften von CP-Titan im gedruckten Zustand beeinflussen. Ein aus CP-Titan gedrucktes Muster-Dentalimplantat und dessen metallographische Analyse verdeutlicht, dass feine Strukturen wie z. B. ein Gewinde zur Verschraubung von Abutment und Implantat nicht ausreichend gut per LPBF-Verfahren gefertigt werden können und daher nachträglich zerspanend bearbeitet werden müssen, sofern keine konstruktive Anpassung erfolgt. Die erzielbare Oberflächenrauigkeit ist sehr von den eingesetzten Rand-Prozessparametern im LPBF-Prozess abhängig, die weitestgehend unabhängig von den optimierten Volumen-Prozessparametern gewählt werden können. Im Vergleich zu gedruckten Würfelproben ergaben sich durch das Muster-Dentalimplantat keine weiteren Erkenntnisse, sodass auf deren Druck im Projekt weitestgehend verzichtet wurde. Dies gilt analog für konventionell aus Stangenmaterial gefertigte Musterimplantate, da das Gefüge und damit die mechanischen Eigenschaften bei der Fertigung nicht verändert werden.

2. Auf Basis der Legierungen  $\text{Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au}$  und  $\text{Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo}$  des IGF-Vorgängerprojektes 19708 N (1) wurden mehrere Silizium-, Hafnium-, Yttrium- und Bor-haltige Legierungen im Labormaßstab erschmolzen und analysiert. Zusätzlich wurden für einige Legierungen mit Hilfe der Thermo-Calc Software Erstarrungssimulationen nach Scheil durchgeführt und die bei unterschiedlichen Temperaturen stabilen Phasen simuliert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden zusätzlich der *growth restriction factor* von verschiedenen Legierungen abgeschätzt und die maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung (für den stationären Zustand der Erstarrung) berechnet. Im erschmolzenen Zustand zeigt bereits die Legierung  $\text{Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au}$  gegenüber CP-Titan ein verbessertes Gefüge. Eine signifikante Textur scheint allerdings weiterhin vorhanden zu sein. Ein positiver Effekt eines höheren Silizium-Gehaltes auf die Größe ehemaliger  $\beta$ -Körner im erschmolzenen Zustand konnte in Übereinstimmung mit der Literatur gezeigt werden, grobe und langgestreckte ehemalige  $\beta$ -Körner sind allerdings bis zu einem Silizium-Gehalt von 1,5% weiterhin vorhanden. Die

Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au weist als einzige Silizium-haltige Legierung im erschmolzenen Zustand Ausscheidungen auf, die inhomogen verteilt sind und bei denen es sich vermutlich um  $Ti_5Si_3$  handelt. In Hinblick auf die Nutzung von  $Ti_5Si_3$  als Kristallisationskeim für  $\beta$ -Körner wurde u. a. diese Legierung durch zusätzliche, mit der LPBF-Anlage durchgeführte, Experimente weiter untersucht. Bei den Hafnium-haltigen Legierungen konnten im erschmolzenen Zustand keine Hafnium-Silizide nachgewiesen werden, sodass deren Verwendung als in-situ gebildete Kristallisationskeime nicht möglich scheint. Hafnium wurde daher als Legierungselement nicht weiter berücksichtigt. Demgegenüber konnte gezeigt werden, dass geringe Mengen der Legierungselemente Yttrium und Bor grundsätzlich zu globularen  $\beta$ -Körnern führen könnten. Yttrium sorgte in Übereinstimmung mit der Literatur im erschmolzenen Zustand für eine deutliche Verfeinerung u. a. der ehemaligen  $\beta$ -Körner. Bei größeren Yttrium-Gehalten scheint jedoch die Bildung von kolumnar in Erstarrungsrichtung orientierten ehemaligen  $\beta$ -Körnern begünstigt zu sein. Zusätzlich führen bereits geringe Gehalte des Legierungselementes zur Bildung von Yttrium-reichen Ausscheidungen, bei denen es sich gemäß den Untersuchungsergebnissen in Kombination mit der Literatur vermutlich um  $Y_2O_3$  handelt. Es konnte gezeigt werden, dass deren Entstehung entgegen der langläufigen Meinung in der Literatur noch nicht abschließend erforscht ist und weitere Untersuchungen in der Hinsicht und hinsichtlich einer möglichen Wirkung als Kristallisationskeim für Körner der  $\beta$ -Phase notwendig sind. Auch das Legierungselement Bor hat bereits in geringen Mengen einen deutlichen Einfluss auf das Gefüge. Jedoch ist auch der Gehalt dieses Elementes aufgrund der Bildung von TiB auf geringe Gehalte zu beschränken, auch wenn Ausscheidungen dieser Phase möglicherweise Kristallisationskeime für  $\beta$ -Körner sein könnten. Von den im Labormaßstab untersuchten Legierungen zeigte insbesondere die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B-0,1Y vielversprechende Resultate, sodass stellenweise globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vorzuliegen scheinen. Zusätzlich ist anhand von Röntgenbeugungsexperimenten von einer vergleichsweise geringen Textur der erschmolzenen Probe auszugehen. Anhand der Simulations- bzw. Berechnungsergebnisse zum *growth restriction factor* und zur maximal möglichen konstitutionellen Unterkühlung sollte jedoch die Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo ein besserer Ausgangspunkt für eine weitere Legierungsentwicklung sein.

Auf eine konventionelle Prozessierung von Legierungen mit anschließender Analyse wurde aus zwei Gründen verzichtet. Zum einen sind nur geringe Mengen der Legierungselemente Yttrium und Bor notwendig und damit kleine Anpassungen der chemischen Zusammensetzung vorgenommen worden, sodass über den Einsatz von Pulvermischungen zwei vielversprechende Legierungen direkt auf der LPBF-Anlage untersucht werden konnten. Zum anderen zeigte sich, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo im gedruckten Zustand deutlich von denen im konventionell prozessierten Zustand unterscheiden.

3. An erschmolzenem Material der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au wurden Aufschmelzversuche (Multi-Track-Versuche) mit der LPBF-Anlage durchgeführt, um die Eignung der Legierung und die mögliche Nutzung von  $Ti_5Si_3$  als Kristallisationskeim für  $\beta$ -Körner unter den Bedingungen des LPBF-Druckes weiter zu untersuchen. Bei diesen Multi-Track-Versuchen wurde Vollmaterial der Legierung analog zu der Prozessierung einer Pulverschicht durch den Laser aufgeschmolzen und das Gefüge der Schmelzbäder anschließend untersucht. In diesem Zustand konnten beim verwendeten Prozessparametersatz keine während der Erstarrung gebildeten Ausscheidungen festgestellt werden,

deren Vorliegen ließ sich jedoch nicht gänzlich ausschließen. Die vorgesehene Wirkung von  $Ti_5Si_3$  als in-situ gebildeter Kristallisationskeim ist daher bis zu einem Silizium-Gehalt von 1,5% unwahrscheinlich. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass sich etwaige  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen beim Aufschmelzen einer nachfolgenden Pulverschicht erneut auflösen, daher auch in dieser Hinsicht nicht als Kristallisationskeim wirken können. Eine weitere Erhöhung des Silizium-Gehaltes wurde aufgrund der zu erwartenden negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften nicht in Betracht gezogen. Die Nutzung von Titan- oder Hafnium-Siliziden als Kristallisationskeime wurde daher im Projekt nicht weiterverfolgt.

Als schnelle und erheblich kostengünstigere Alternative zur Verdüsung von erschmolzenen Ingots neu entwickelter Legierungen zu vorlegierten Pulvern wurden Pulvermischungen hergestellt und auf der LPBF-Anlage untersucht. Mit derartigen Pulvermischungen können neue Legierungen in-situ während des LPBF-Prozesses entstehen. Aufgrund des ermittelten positiven Einflusses von geringen Bor- und Yttrium-Gehalten auf das Gefüge der konventionell erschmolzenen Legierungen wurden die Pulvermischungen Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt. Dafür wurde elementares Bor- und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver zu vorlegiertem Pulver der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo hinzugegeben. Auch wenn die erzielte chemische Zusammensetzung der gedruckten Proben aufgrund der Verwendung von Pulvermischungen von der Soll-Zusammensetzung abweichen wird (unaufgeschmolzene Bor-Teilchen) und zusätzlich von einer lokal unterschiedlichen Bor-Konzentration im Gefüge bzw. den gedruckten Proben auszugehen ist, stellte sich der Druck der Pulvermischungen als sehr gute Möglichkeit dar, eine Legierungsentwicklung für den LPBF-Prozess durchzuführen. Die Gefügeanalysen des gedruckten Zustandes zeigten, dass bei der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B gegenüber der Ausgangslegierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo bei gleichen Prozessparametern die ehemaligen  $\beta$ -Körner verfeinert sind. Im Wesentlichen besitzen diese allerdings weiterhin eine kolumnare bzw. längliche Orientierung, auch wenn zusätzlich vereinzelt globulare ehemalige  $\beta$ -Körner innerhalb der Probe vorliegen. Unter anderem im Bereich der Stützstruktur der Probe sind hingegen stellenweise viele globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vorhanden. Zusätzlich liegen in vereinzelt Schmelzbädern der zuletzt erstarrten Pulverlage an der Schmelzbadspitze globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vor. Ein Übergang zu einer globular-dendritischen Erstarrung muss daher in diesen Fällen stattgefunden haben. Der Grund für diesen Übergang konnte jedoch nicht abschließend ermittelt werden. TiB-Ausscheidungen im Gefüge des gedruckten Zustandes, die potentiell als Kristallisationskeime wirken könnten, konnten nicht nachgewiesen werden. Die durchgeführte Texturmessung lässt darauf schließen, dass im gedruckten Zustand keine deutliche Anisotropie der mechanischen Eigenschaften zu erwarten ist. Zusätzlich konnte ein möglicher Einfluss der Prozessparameter auf die Größe der ehemaligen  $\beta$ -Körner und auf die Martensitplatten festgestellt werden. Die durchgeführten Härtemessungen deuten jedoch unter Berücksichtigung der typischen Messgenauigkeit des Verfahrens nicht auf signifikante Unterschiede in der Zugfestigkeit hin. Alle Proben der Pulvermischung wiesen teilweise deutlich ausgeprägte Risse auf.

Die durch den LPBF-Druck der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzielten Ergebnisse deuten an, dass der tatsächliche Bor-Gehalt in den gedruckten Proben möglicherweise signifikant zu niedrig ausfällt. Aufgrund des deutlichen Einflusses dieses Legierungselementes auf das Gefüge wurde diese Legierung daher weniger detailliert ausgewertet. Gegenüber der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo und

der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B wiesen die gedruckten Proben deutlich ausgeprägtere Risse auf, die teilweise bis zum vollständigen Versagen führten. Positive Einflüsse auf das Gefüge im gedruckten Zustand konnten gegenüber der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B bei gleichen Prozessparametern nicht festgestellt werden. Auch die durchgeführte Texturmessung ergab qualitativ und quantitativ ähnliche Ergebnisse. Es lagen stellenweise in den ersten gedruckten Lagen oberhalb des unaufgeschmolzenen Pulverbettes als auch geringfügig in Schmelzbädern der zuletzt aufgeschmolzenen Pulverlage globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vor.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse wurde in Übereinstimmung mit der Literatur das Legierungselement Bor in geringen Mengen als geeignetes Legierungselement identifiziert, die Erstarrung entweder über die Erhöhung der konstitutionellen Unterkühlung oder über die Bereitstellung von TiB als Kristallisationskeim positiv zu beeinflussen. Aufgrund der zu erwartenden hohen Kerbempfindlichkeit der Legierungen Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siehe die Ergebnisse an Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo im fünften Arbeitspaket, und dem Vorliegen von deutlichen Rissen sind die Legierungen jedoch noch nicht für den LPBF-Druck geeignet. Stattdessen muss, wie noch dargelegt wird, der Sauerstoffgehalt deutlich reduziert werden. Aufgrund dessen wurde die Legierung Ti-0,3O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B entwickelt und zu Pulver verdüst.

Auf die Ermittlung und Durchführung von nachträglichen Wärmebehandlungen zur Texturreduktion, z. B. in Form von Pendelglühungen um  $\beta$ -Transus, wurde verzichtet. Grund dafür ist, dass die an Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, siehe die Ergebnisse des fünften Arbeitspaketes, Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführten Texturmessungen bereits auf eine geringe Anisotropie der mechanischen Eigenschaften im gedruckten Zustand hindeuten (vergleiche mit den an CP-Titan erzielten Ergebnissen). Eine Durchführung von komplizierten Wärmebehandlungen zur weiteren Texturreduktion erscheint daher sowohl aus Sicht der mechanischen Eigenschaften als auch aus wirtschaftlicher Sicht von KMU unnötig. Des Weiteren ist auf Basis der durchgeführten Literaturrecherche nicht von einem (signifikanten) positiven Einfluss solcher Glühungen auszugehen.

4. Für den LPBF-Druck von CP-Titan Grade 1 und der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurde für den jeweils optimierten LPBF-Prozessparametersatz untersucht, wie hoch die Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffaufnahme während des Druckes bei erstmaliger Verwendung von neuem, lediglich gesiebt Pulver ausfällt. Die analysierten Proben wurden direkt oberhalb der Stützstruktur der gedruckten Bauteile entnommen, sodass die Messergebnisse den ungefähr zu erwartenden maximalen Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt von LPBF-prozessierten Bauteilen wiedergeben werden, da von einer zunehmenden Reinigung der Prozessatmosphäre während des Druckes auszugehen ist. Für das CP-Titan Pulver wurde zusätzlich bestimmt, wie hoch die Aufnahme der drei Elemente bei einer Wiederverwendung des Pulvers ausfällt. Analysiert wurden jeweils zwei Proben. Die Messungen wurden am Helmholtz-Zentrum Hereon (Mitglied im PA) durchgeführt.

Für CP-Titan zeigte sich, dass die Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme bereits bei erstmaliger Verwendung von neuem Pulver sehr hoch ausfällt: Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt stieg von ursprünglich 0,15% bzw. 0,01% (gemäß Abnahmeprüfzeugnis EN 10204-3.1) auf im Mittel 2223  $\mu\text{g/g}$  bzw. 544  $\mu\text{g/g}$ . Bereits nach dem ersten Druck übersteigt der Stickstoffgehalt daher die maximal erlaubten Gehalte aller Titanlegierungen, die nach ASTM B348-13 (2) oder ASTM F67-13 (3) standardisiert sind. Im gedruckten Zustand liegt

daher keine normgerechte chemische Zusammensetzung vor. Dessen ungeachtet zeigen die Ergebnisse, dass durch die Sauerstoffaufnahme nach dem Druck ein anderer CP-Titan Grade vorliegen kann. Nach dem erneuten Druck des Pulvers wurde bei gleichen Volume-, jedoch unterschiedlichen Border-Prozessparametern ein Sauerstoff- und Stickstoffgehalt von im Mittel 2394  $\mu\text{g/g}$  bzw. 668  $\mu\text{g/g}$  gemessen.

Beim LPBF-Druck der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo fiel die Sauerstoffaufnahme hingegen – wenn überhaupt vorhanden – deutlich geringer aus, da nach dem Druck ein Gehalt von im Mittel 6641  $\mu\text{g/g}$  gemessen wurde. Die Stickstoffaufnahme sorgte hingegen für eine Steigerung des Stickstoffgehaltes von 0,004% (gemäß Abnahmeprüfzeugnis EN 10204-3.1) auf im Mittel 254  $\mu\text{g/g}$ . Dieser Gehalt liegt noch unterhalb der Grenzwerte von CP-Titan gemäß ASTM F67-13 (3). Die Ergebnisse zeigen daher, dass für die Anwendung des LPBF-Druckes in der Fertigung von Dentalimplantaten und Abutments die eingesetzten Pulver sowohl in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften als auch in Hinblick auf die Einhaltung einer normgerechten chemischen Zusammensetzung einen sehr niedrigen Ausgangsgehalt an Stickstoff aufweisen müssen. Es ist davon auszugehen, dass zahlreiche Faktoren einen Einfluss auf die Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme während des Druckes haben werden, darunter die Prozessparameter, die Anzahl der gedruckten Bauteile und deren Stützstrukturen als auch das verwendete Pulver. Für eine Zertifizierung des Verfahrens zur Anwendung im Bereich der Medizintechnik sind daher umfassende praxisnahe Versuche notwendig.

5. Für den LPBF-Druck der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurde analog zu CP-Titan über eine statistische Versuchsplanung (Doehlert-Design) für die Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance ein LPBF-Prozessparameterfenster und ein optimierter Prozessparametersatz bestimmt, mit dem für kleine Bauteile eine niedrige Porosität im gedruckten Zustand erzielt werden kann. Das Prozessparameterfenster kann nicht für alle Parametersätze die tatsächliche, nach dem Druck vorliegende Porosität genau vorhersagen. Es ermöglicht dennoch KMU, für die Fertigung von kleinen Bauteilen wie z. B. Dentalimplantaten in Verbindung mit Validierungsexperimenten eine geeignete Kombination der drei Prozessparameter anhand ihrer Interessen auszuwählen. Für größere Bauteile sind andere Ergebnisse zu erwarten. Im mit dem ermittelten, optimierten Prozessparametersatz gedruckten Zustand liegt ein feines martensitisches Gefüge mit heterogenen ehemaligen  $\beta$ -Körnern vor. Letztere können nicht immer eindeutig identifiziert werden, jedoch lassen sich teilweise kolumnar bzw. länglich ausgeprägte ehemalige  $\beta$ -Körner erkennen. Stellenweise liegen im Bereich der gedruckten Stützstrukturen und im Übergang zur Probe in unmittelbarer Nähe zum unaufgeschmolzenen Pulverbett globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vor. Texturmessungen deuten darauf hin, dass in diesem gedruckten Zustand der Legierung keine signifikanten anisotropen mechanischen Eigenschaften vorliegen sollten. Härtemessungen ergeben eine sehr hohe Härte von im Mittel 431 bzw. 429 HV10, sodass eine sehr hohe Festigkeit zu erwarten ist. Im Zugversuch zeigten sich jedoch unzureichende mechanische Eigenschaften der spannungsarmgeglühten Zugproben (optimierte Volumen-Prozessparameter, unterschiedliche Rand-Prozessparameter, zerspanend aus gedruckten Rohlingen gefertigte Flachzugproben) mit keiner oder lediglich geringer plastischer Dehnung. Das makroskopisch spröde Versagen konnte auf eine hohe Kerbempfindlichkeit der Legierung, hervorgerufen durch dessen hohen Sauerstoffgehalt ggf. in Kombination mit einer weiteren Sauerstoffaufnahme während des Druckes, teilweise vorhandenen Anbindungsfehlern, die als Kerben wirkten, und ggf. auf den Einfluss von Eigenspannungen zurückgeführt werden. Aufgrund dessen wurde in

Kombination mit den Ergebnissen der Arbeitspakete drei und vier die Legierung Ti-0,30-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B entwickelt, bei der der Sauerstoffgehalt unter Berücksichtigung der möglichen Sauerstoffaufnahme während des Druckes deutlich reduziert ist. Aufgrund einer langen Lieferzeit, einer unzureichenden Fließfähigkeit des Pulvers im gelieferten Zustand und einer daher notwendigen Pulveraufbereitung konnte diese Legierung in der Projektlaufzeit jedoch nicht mehr im LPBF-Druck untersucht werden.

Zur Ermittlung einer nachträglichen Wärmebehandlung für LPBF-gedrucktes Material der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurden insbesondere an nachgestellten martensitischen Gefügen des gegossenen Materials dieser Legierung zahlreiche Wärmebehandlungen in einem konventionellen Luftofen durchgeführt. Ziel war die Ermittlung einer geeigneten Temperatur und Abkühlung zur Einstellung eines optimierten Gefüges. Kombiniert wurde dies mit Härteprüfungen zur Abschätzung der mechanischen Eigenschaften. Als Ergebnis der Untersuchungen ergab sich eine Wärmebehandlung bei 990°C für 4 h mit Luftabkühlung (oder vergleichbar schneller Ofenabkühlung). Diese kann auch während eines heißisostatischen Pressens durchgeführt werden, da moderne Pressen die Möglichkeit einer Schnellabkühlung bieten. Das Gefüge einer entsprechend im Luftofen wärmebehandelten, LPBF-gedruckten Probe der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo ist inhomogen, jedoch sehr fein und weist deutliche Gemeinsamkeiten mit einem klassischen Duplex-Gefüge einer konventionell prozessierten und rekristallisationsgeglühten ( $\alpha+\beta$ )-Titanlegierung auf. Es liegt primär- $\alpha$  in Form von grain-boundary- $\alpha$  und  $\alpha$ -Körnern des zerfallenen Martensits und zusätzlich feine transformierte  $\beta$ -Phase (lamellares  $\alpha$  und  $\beta$ ) vor. Gegenüber dem gedruckten als auch spannungsarmgeglühten Zustand ist die Härte mit ca. 360 HV10 deutlich geringer, weswegen eine höhere Duktilität und damit geringere Kerbempfindlichkeit in diesem wärmebehandelten Zustand vorliegen sollte. Anhand der durchgeführten Texturmessung ist jedoch gegenüber dem gedruckten Zustand eine höhere Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Zusätzlich wurde eine weitere Wärmebehandlung ermittelt, mit der dieses Gefüge durch die Ausscheidung von sehr feinem tertiär- $\alpha$  weiter verfeinert und eine Härtesteigerung erzielt werden kann.

6. Es wurde eine Dentalimplantat-Baugruppe, die aus einem Dentalimplantat, einem Abutment, einer Spannschraube und einer Abdeckkappe besteht, aus der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo (nur Implantat und Abutment) und den Pulvermischungen Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gedruckt. Die Geometriedaten des Demonstrators wurden von der Firma ADVANTIQUX (Mitglied im PA) zur Verfügung gestellt. Ausgewertet wurden insbesondere die gedruckten Implantate. Es zeigte sich, dass sehr feine Strukturen wie die Spannschraube, Abdeckkappe und das Innengewinde des Implantates zur Verschraubung des Abutments nicht ausreichend gut per LPBF-Verfahren bzw. mit dem verwendeten Prozessparametersatz gefertigt werden können. Für den LPBF-Druck sind daher konstruktive Änderungen am Implantatsystem notwendig, sofern eine nachträgliche zerspannende Bearbeitung minimiert werden soll. Es konnte gezeigt werden, dass die Ausrichtung des Implantates beim Druck gegenüber der Aufbaurichtung einen Einfluss auf die erzielbare Geometrie des Außengewindes hat. Zusätzlich konnten Empfehlungen für eine weitere Optimierung der Prozessparameter abgeleitet werden, die im Rahmen von praxisnahen Versuchen an realen Dentalimplantaten erfolgen müssen. Das Gefüge des aus der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B gedruckten Implantates ist vergleichbar mit dem der mit den gleichen

Prozessparametern gedruckten Würfelprobe. Die mechanischen Eigenschaften sollten daher ebenfalls ähnlich sein.

7. Es wurden Korrosionstests an additiv gefertigten CP-Ti und Ti<sub>2</sub>Mo Proben mit Hilfe der potentiodynamischen Polarisation durchgeführt. Um einen körperähnlichen Zustand darzustellen wurden die Versuche bei 37 °C (Körpertemperatur) in simulierten Körperflüssigkeiten (Hanks' Solution) durchgeführt. Zum Vergleich wurden konventionell gefertigte (gegossene) Proben verwendet. Zum einen wurde der Einfluss des Legierungssystems (CP-Ti gg. Ti<sub>2</sub>Mo) und zum anderen die Herstellungsmethode (konventionell gg. additiv gefertigt) in Bezug auf die Korrosionseigenschaften gegenübergestellt. Auch in Abhängigkeit der Druckparameter des SLM-Verfahrens wurden die Korrosionseigenschaften bestimmt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Oberflächenbehandlung (Glühen, Strahlen, plasmaelektrolytischen Polieren) auf das Korrosionsverhalten untersucht.
8. Die mit Hilfe des SLM-Verfahrens additiv gefertigten Proben wurden auf ihre Tribokorrosionseigenschaften in simulierten Körperflüssigkeiten bei 37 °C geprüft. Wie auch bei den potentiodynamischen Polarisationstests wurde bei den Tribokorrosionsexperimenten der Einfluss des Legierungssystems, der Druckparameter des SLM-Verfahrens und die Oberflächenmodifikation auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht. Der Verschleiß erfolgte mit Hilfe eines Tribometers, das mit einer transversalen Bewegung über einen Fahrweg von ca. 5 mm mit 2 N Kraft genutzt wurde. Als Gegenkörper wurde eine Aluminiumoxidkugel mit einem 6 mm Durchmesser verwendet.
9. Bei allen Proben wurden zuerst die Stützstrukturen entfernt. Es wurde ein Reinigungsprotokoll erstellt, das Verunreinigungen und lose Partikel an der Oberfläche minimieren soll. Es besteht aus einem Reinigungsschritt mit Ethanol in einem Ultraschallbecken für fünf Minuten mit einer anschließenden Druckluftbehandlung. Die Haupt Oberflächenbehandlungen waren das Kugelstrahlen und das plasmaelektrolytische Polieren. Für das Kugelstrahlen wurden als Strahlmittel sphärische Glasperlen und kantiger Edelmetallkorund verwendet. Die Hauptaufgabe des Strahlens bezieht sich auf die Entfernung von Partikeln und Verunreinigungen sowie auf das Einebnen der Oberfläche. Somit entsteht nach dem Strahlen eine gleichmäßig raue Oberfläche. Die gestrahlten Proben wurden ebenfalls nach dem Reinigungsprotokoll gereinigt. Für das plasmaelektrolytische Polieren der gestrahlten Proben wurde eine Hochspannungsquelle und ein fluoridhaltiger Elektrolyt verwendet. Ziel dieses Verfahrens ist das Polieren der Oberfläche ohne den Einsatz aggressiver Elektrolyten. Dabei wird die allgemeine Geometrie der Proben nicht verändert, das Polieren bezieht sich lediglich auf die Oberfläche des Bauteils. Mit Hilfe statistischer Versuchsplanung wurden optimierte Parameter zum plasmaelektrolytischen Polieren von CP-Ti und der neuentwickelten Legierung Ti<sub>2</sub>Mo entwickelt. Neben den optisch ersichtlichen Oberflächenbehandlungen wurden für die Legierung Ti<sub>2</sub>Mo zusätzlich Wärmebehandlungen durchgeführt (900 °C, 90 Minuten, Argonatmosphäre), um das bei der additiven Fertigung entstehende martensitische  $\alpha$ -Titan Gefüge in ein  $\alpha$ + $\beta$ -Titan Gefüge umzuwandeln. Dies ist möglich durch die  $\beta$ -Phasenstabilisatoren Molybdän und Eisen, die sich in der neuentwickelten Legierung Ti<sub>2</sub>Mo befinden. Zusätzlich wurden Eigenspannungsanalysen an den additiv gefertigten Proben durchgeführt. Es bestand die Annahme, dass durch das aufbauende Verfahren, sowie durch hohe Temperaturen und Abkühlraten, gerichtete Eigenspannungen entstehen können. Dies wurde besonders deutlich durch Proben, die nach dem SLM-Verfahren Risse aufwiesen. Die Eigenspannungen wurden in allen Oberflächenmodifikationen bestimmt (unbehandelt, wärmebehandelt, gestrahlt, plasmaelektrolytisch poliert), um somit die entwickelte Prozessroute zu optimieren.

10. Es wurden die Oberflächen der Proben nach der entwickelten Prozessroute nachbehandelt, sodass eine polierte Oberfläche vorlag. Es wurde getestet, wie gut eine optionale plasmaelektrolytische Schicht aus Titandioxid auf der polierten Oberfläche haftet. Die aufgebrachte Oxidschicht kann als Verschleiß- und zusätzlicher Korrosionsschutz eingesetzt werden. Zur Herstellung der Beschichtungen wurde, wie beim plasmaelektrolytischen Polieren, eine Hochspannungsquelle verwendet, die potentiostatisch angesteuert wurde. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus 0,1 M Schwefelsäure und 0,01 M Phosphorsäure verwendet.
11. Die auf den additiv gefertigten Proben aufgetragenen Schichten wurden zuerst mit Hilfe des Tesa-Tests auf ihre Adhäsion getestet. Alle plasmaelektrolytischen Oxidschichten bestanden diesen Test. Des Weiteren wurde die Verschleißbeständigkeit der Schichten simultan bei den Tribokorrosionsexperimenten bewertet. Durch die Anfertigung von Querschliffen wurde die Schichthomogenität bewertet und überprüft ob Risse vorliegen. Alle angefertigten Querschliffe wiesen dünne (max. 8 µm) und homogene PEO-Schichten auf.

Im Folgenden werden die im Projekt erzielten Ergebnisse ausführlich beschrieben.

# Inhaltsverzeichnis

Ziele.....	2
Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse .....	3
1. Einleitung.....	15
1.1. Titanlegierungen für Implantatanwendungen .....	15
1.2. LPBF-Verfahren – Beschreibung und Besonderheiten.....	16
1.3. Ansätze zur Texturreduktion .....	18
1.3.1. Prozessbedingte Ansätze.....	18
1.3.2. Werkstoffkundliche Ansätze .....	19
1.3.3. Durchgeführte Legierungsentwicklung.....	21
1.4. Oberflächentechnik.....	23
1.4.1. Strahlen mit Edelkorund .....	23
1.4.2. Plasmaelektrolytische Verfahren .....	23
1.5. Verhalten von Titan im menschlichen Körper.....	24
2. Methoden.....	26
2.1. Simulation der Legierungen.....	26
2.2. Legierungserschmelzung im Labormaßstab .....	28
2.3. Untersuchungen auf der LPBF-Anlage .....	30
2.3.1. Multi-Track-Versuche.....	30
2.3.2. LPBF-Drucke .....	31
2.3.3. Optimierung der LPBF-Prozessparameter .....	36
2.4. Ermittlung eines HIP-Zyklus .....	38
2.5. Metallographische Probenpräparation und Auswertung.....	39
2.5.1. Auswertung der Porosität.....	39
2.5.2. Gefügeanalysen und EDX .....	40
2.6. Röntgenbeugung.....	42
2.6.1. Phasenanalysen .....	42
2.6.2. Texturmessungen .....	42
2.6.3. Eigenspannungsmessungen.....	44
2.7. Ermittlung mechanischer Eigenschaften.....	44
2.7.1. Härteprüfungen.....	44
2.7.2. Zugversuche .....	45
2.8. Oberflächentechnik .....	46
2.8.1. Strahlen .....	46
2.8.2. Plasmaelektrolytisches Polieren .....	46

2.8.3.	Plasmaelektrolytische Oxidation .....	47
2.9.	Korrosionstests .....	47
2.9.1.	Potentiodynamische Polarisierung .....	47
2.9.2.	Tribokorrosion.....	48
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	48
3.1.	Simulationen .....	48
3.1.1.	Silizium-haltige Legierungen .....	48
3.1.2.	Bor-haltige Legierungen.....	50
3.1.3.	Konstitutionelle Unterkühlung .....	52
3.2.	Legierungserschmelzung im Labormaßstab .....	54
3.2.1.	Legierungselemente Silizium und Hafnium .....	54
3.2.2.	Legierungselemente Yttrium und Bor.....	58
3.3.	Multi-Track-Versuche .....	63
3.4.	LPBF-Drucke.....	65
3.4.1.	CP-Titan .....	65
3.4.2.	Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo.....	71
3.4.3.	Pulvermischungen .....	78
3.4.3.1.	Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B.....	78
3.4.3.2.	Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	83
3.4.4.	Dentalimplantat-Baugruppe .....	85
3.5.	Mechanische Eigenschaften.....	88
3.6.	Ermittlung eines HIP-Zyklus .....	95
3.7.	Einfluss LPBF-Verfahren auf die Oberfläche .....	100
3.8.	Oberflächentechnik .....	104
3.8.1.	Strahlen .....	104
3.8.2.	Plasmaelektrolytisches Polieren .....	105
3.8.3.	Muster-Dentalimplantat.....	109
3.8.4.	Plasmaelektrolytische Oxidation .....	110
3.9.	Korrosionstests .....	112
3.9.1.	Potentiodynamische Polarisierung .....	112
3.9.2.	Tribokorrosion.....	115
3.10.	Eigenspannungen.....	118
4.	Schlussfolgerung .....	120
5.	Ausblick .....	123
	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für KMU.....	123
	Transfer der Forschungsergebnisse.....	125

Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts .....	129
Verwendung der Zuwendung .....	129
Förderhinweis .....	130
Literaturverzeichnis.....	131

## 1. Einleitung

### 1.1. Titanlegierungen für Implantatanwendungen

Titan und Titanlegierungen werden seit vielen Jahren in der Medizintechnik u. a. als Implantatmaterialien verwendet (4; 5). Für osseointegrierte Dentalimplantate, die neben Abutments im Fokus des hier beschriebenen Projektes stehen, werden nach Elias et al. (6) insbesondere kommerziell reines Titan (CP-Titan) und die Legierung Ti-6Al-4V verwendet. CP-Titan ist unlegiertes Titan, welches lediglich Begleitelemente wie z. B. Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff enthält und anhand des Reinheitsgrades in unterschiedliche Grades (Grade 1 bis 4) eingeteilt wird (3). Es weist bei Raumtemperatur  $\alpha$ -Phase und je nach Gehalt des  $\beta$ -stabilisierenden Begleitelementes Eisen geringe Anteile an  $\beta$ -Phase auf (4). Ti-6Al-4V gehört zur Klasse der  $(\alpha+\beta)$ -Legierungen, die bei schneller Abkühlung aus dem  $\beta$ -Phasengebiet eine martensitische Umwandlung durchführen und bei Raumtemperatur im Gleichgewichtszustand einen Anteil an  $\beta$ -Phase im Gefüge aufweisen (4; 7; 5). Gegenüber CP-Titan besitzt Ti-6Al-4V höhere mechanische Eigenschaften, dafür aber Legierungselemente, die bei Freisetzung einen negativen Einfluss auf den menschlichen Körper haben könnten (5; 8). Ti-6Al-4V wird zusätzlich als „ELI“ Grade mit besonders niedrigem Gehalt an interstitiell gelösten Elementen (*extra low interstitiell*) und damit erhöhter Bruchzähigkeit angeboten (4) und für Dentalimplantate verwendet (9). Weitere verwendete Legierungen sind u. a. Ti-6Al-7Nb und Ti-5Al-2,5Fe (9). Diese Legierungen gehören wie Ti-6Al-4V zur Klasse der  $(\alpha+\beta)$ -Legierungen (5; 8). CP-Titan, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V ELI und Ti-6Al-7Nb sind für den Einsatz als Implantatmaterial u. a. durch ASTM-Normen standardisiert (3; 10; 11; 12).

Diese beschriebenen Legierungen gehören mit CP-Titan zu den sogenannten Titanlegierungen der ersten Generation, die gegenüber dem menschlichen Knochen einen höheren E-Modul im Bereich von etwa 100 – 110 GPa aufweisen (5). Die Legierungen der zweiten Generation besitzen einen niedrigeren E-Modul und zeichnen sich zusätzlich durch die Verwendung von biokompatiblen Elementen aus (5). Sie gehören aufgrund ihres höheren Gehaltes an  $\beta$ -stabilisierenden Legierungselementen bzw. aufgrund ihres höheren  $\beta$ -Phasengehaltes zur Klasse der  $\beta$ -reich  $(\alpha+\beta)$ -Legierungen wie z. B. die Legierung Ti-13Nb-13Zr (13), der metastabilen  $\beta$ -Legierungen oder zu den  $\beta$ -Legierungen (5). Die metastabilen  $\beta$ -Legierungen weisen im Gleichgewichtszustand bei Raumtemperatur ein  $(\alpha+\beta)$ -Gefüge (und zusätzlich ggf.  $\omega$ -Phase) auf, unterscheiden sich von den  $(\alpha+\beta)$ -Legierungen allerdings dadurch, dass sie sich bei einer Wasserabschreckung aus dem  $\beta$ -Einphasengebiet nicht martensitisch umwandeln, sondern die  $\beta$ -Phase metastabil bestehen bleibt (7). Ein gegenüber dem Knochen erhöhter E-Modul bzw. der damit verbundene Steifigkeitsunterschied des Implantates zum Knochen führt langfristig zu einem um das Implantat stattfindenden Knochenabbau, da das Implantat gegenüber dem Knochen bevorzugt die auftretenden Lasten aufnimmt, was als *stress shielding* bezeichnet wird (5; 8). Ein solcher Knochenabbau kann durch den Verlust des Implantates eine erneute Operation notwendig machen (5; 8). Entgegen der häufigen Meinung, dass aufgrund dieser Zusammenhänge ein ideales Implantatmaterial einen E-Modul nahe dem des menschlichen Knochens aufweisen sollte (5; 14), zeigen neuere Ergebnisse, dass dies für Dentalimplantate nicht der Fall ist (15). Grund dafür ist, dass neben dem Langzeitverhalten auch die Einwachsphase eines Dentalimplantates berücksichtigt werden muss, bei der eine höhere Steifigkeit und damit Lastaufnahme durch das Implantat neue Knochenzellen vor einer Überbelastung schützt (15). Aufgrund dessen soll für Dentalimplantatanwendungen ein E-Modul von 70 – 80 GPa besonders geeignet sein (15).

Neben diesen bestehenden, etablierten Titanlegierungen erfolgte in den letzten Jahrzehnten eine kontinuierliche Entwicklung von neuen chemischen Zusammensetzungen, insbesondere im Bereich der metastabilen  $\beta$ - und  $\beta$ -Legierungen (14; 8), aber auch im Hinblick auf  $(\alpha+\beta)$ -Legierungen als mögliche Alternative zu Ti-6Al-4V ELI (16). Im IGF-Projekt 19708 N, an das das hier beschriebene IGF-Projekt anschließt, erfolgte eine Legierungsentwicklung mit dem Zweck, auf Basis von CP-Titan Grade 4+ (Ti-0,4O-0,5Fe-0,08C, maximal bei CP-Titan Grade 4 erlaubter Sauerstoff-, Eisen- und Kohlenstoffgehalt (3)) eine Alternative zu Ti-6Al-4V bzw. Ti-6Al-4V ELI zu erhalten, die nur biokompatible Legierungselemente und kein Aluminium und Vanadium bei ähnlichen oder besseren mechanischen Eigenschaften und guter Korrosionsbeständigkeit enthält (1). Der Fokus lag dabei auf Osteosynthese- und Implantatanwendungen und der konventionellen Fertigung von Medizinprodukten (1). Der Verzicht auf die typischen Legierungselemente Aluminium und Vanadium erfolgte aus dem Grund, dass, wie bereits beschrieben, beide einen negativen Einfluss auf den menschlichen Körper haben können, die etablierten Legierungen Ti-6Al-4V (ELI) und Ti-6Al-7Nb der ersten Generation allerdings mindestens eines der beiden Elemente enthalten (1). Nach Abschluss des Projektes standen mit den near- $\alpha$  bzw.  $(\alpha+\beta)$ -Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-2,0Mo (bzw. der erzielten, tatsächlichen chemischen Zusammensetzung des in größeren Mengen erschmolzenen Ingots dieser Legierung) zwei mögliche Alternativen zu Ti-6Al-4V bzw. Ti-6Al-4V ELI zur Verfügung (1).

Das hier beschriebene IGF-Projekt 21671 N ist das Anschlussprojekt zum IGF-Projekt 19708 N, um aufbauend auf den dort entwickelten Legierungen eine Aluminium- und Vanadium-freie Titanlegierung zu entwickeln, die für den LPBF-Druck und speziell für die Fertigung von Dentalimplantaten und Abutments optimiert ist. Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-2,0Mo waren aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung dafür ein guter Ausgangspunkt, wie in Abschnitt 1.3.3 näher erläutert wird.

## **1.2. LPBF-Verfahren – Beschreibung und Besonderheiten**

Das Laser Powder Bed Fusion (LPBF) Verfahren ist eine additives Fertigungsverfahren, beim dem auf Basis eines CAD-Modells Bauteile selektiv und schichtweise aus Metallpulver gefertigt werden. Das Bauteil wird dazu in einzelne, äquidistante Schichten mit definiertem Schichtabstand von z. B. 30  $\mu\text{m}$  unterteilt, die einzeln prozessiert werden. Dazu wird auf einer Substratplatte eine Lage Metallpulver mit definierter Schichtdicke abgelegt. Anschließend schmilzt ein Laser das Metallpulver entlang der Außenkonturen und innerhalb des Bauteilquerschnitts in definierten Bahnen selektiv an den Stellen, an denen der Bauteilquerschnitt Material aufweist, auf. Nach diesem Vorgang wird die Substratplatte abgesenkt, eine neue Pulverschicht aufgetragen und der Vorgang geschieht erneut, bis das vollständige Bauteil gedruckt wurde. Das Aufschmelzen geschieht dabei in einer inerten, zirkulierenden Prozessatmosphäre, um u. a. eine Oxidation oder das Einbringen von Verunreinigungen wie z. B. Sauerstoff zu vermeiden. Im Vorfeld wird für jede der prozessierten Schichten definiert, in welchen Bahnen und mit welchen Prozessparametern (u. a. Laserleistung, Lasergeschwindigkeit) der Laser das Pulver aufschmelzen soll (17; 18).

Vorteil des LPBF-Verfahrens ist insbesondere, dass Bauteile endkonturnah anhand eines CAD-Modells gefertigt werden können und dabei auch komplizierte Geometrien besitzen dürfen, die mit konventionellen Herstellungsmethoden nicht oder nur eingeschränkt fertigbar wären (17; 19; 20). Speziell in Hinblick auf medizinische Anwendungen ergibt sich die Möglichkeit, Patienten mit individuellen, konstruktiv angepassten Implantaten zu versorgen, die in Folge dessen eine verbesserte Versorgung ermöglichen (17; 21). Die endkonturnahe Fertigung kann auch in Hinblick auf die Kosten einen großen positiven Einfluss haben, da bei konventionell hergestellten

Implantaten die Zerspanung die Hälfte der Implantatkosten betragen kann (22). Demgegenüber wird beim LPBF-Verfahren der entstehende Abfall verringert (19; 20) bzw. das verwendete, nicht aufgeschmolzene Pulver kann nach einer Aufbereitung wiederverwendet werden (17; 21).

LPBF-gedruckte Titanbauteile zeichnen sich gegenüber konventionell hergestellten allerdings durch eine Vielzahl an prozessbedingten Besonderheiten aus, die sich negativ auf die Eigenschaften auswirken können. Grundsätzlich liegen während des LPBF-Druckes ein scharfer Temperaturgradient und eine sehr schnelle Abkühlung vor (17; 23; 24). In den Schmelzbändern erstarrt das Material epitaktisch an der Substratplatte oder den vorher aufgetragenen Schichten und es kommt i.d.R. zur Bildung von langen, in Aufbaurichtung des Bauteils gestreckten  $\beta$ -Körnern, die mehrere gedruckte Schichten umfassen (23; 24; 25; 17). Die prozess- und werkstoffbedingten Zusammenhänge werden in Abschnitt 1.3 detaillierter betrachtet. Die Kristallstruktur dieser kolumnaren  $\beta$ -Körner ist i.d.R. derart orientiert, dass eine der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen ungefähr parallel zur Aufbaurichtung ausgerichtet ist (17; 25; 26). Es können allerdings auch Abweichungen davon auftreten (26). Bei den  $\alpha$ -, near- $\alpha$ - und ( $\alpha+\beta$ )-Titanlegierungen, die in Rahmen des vorliegenden Projektes von Bedeutung sind und eine diffusive oder martensitische  $\beta$  zu  $\alpha$  Umwandlung im Verlauf der Abkühlung durchlaufen, führt diese Textur der  $\beta$ -Phase zu einer Vorzugsorientierung der  $\alpha$ -Phase, da bei der Umwandlung die Burgers-Beziehung (kristallographische Orientierungsbeziehung zwischen der  $\beta$ - und  $\alpha$ -Phase) eingehalten wird (25). LPBF-gedruckte Bauteile besitzen als Konsequenz dieser Zusammenhänge i.d.R. anisotrope mechanische Eigenschaften (17; 23; 24), was nach Wysocki et al. (27) ein zentraler Nachteil von LPBF-gedruckten Bauteilen ist. Für Titanlegierungen wurde jedoch auch berichtet, dass weder das Vorliegen von anisotropen noch von isotropen Eigenschaften eindeutig bestimmt werden konnte (17). Beispielsweise konnten Wysocki et al. (27) und Li et al. (28) texturfrees CP-Titan drucken. Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurde das Vorliegen einer Textur und von anisotropen mechanischen Eigenschaften anhand des häufig in der Medizintechnik verwendeten CP-Titans unter Verwendung von optimierten LPBF-Prozessparameter überprüft, da CP-Titan aufgrund der chemischen Zusammensetzung anfällig für die Bildung von kolumnaren Körnern ist, siehe Abschnitt 1.3.

Neben diesen Besonderheiten der Materialerstarrung und des resultierenden Gefüges ist für den LPBF-Prozess die Entstehung von u. a. Eigenspannungen oder Verzug und – bei unzureichenden Prozessparametern – von diversen (weiteren) Defekten im Bauteil charakteristisch (17; 21; 26). Eine umfassende Übersicht über Defekte in additiv gefertigten Implantaten und deren Unterteilung geben Davoodi et al. (21). Eigenspannungen können u. a. zu einer Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften (17; 29) bzw. zu Verzug führen (17; 26; 21). Beides kann über die Wahl geeigneter Support-Strukturen bzw. Prozessparameter verringert werden (17; 26; 29). Zusätzlich können über eine nachgestellte Wärmebehandlung die Eigenspannungen nachträglich reduziert werden (30; 31). Die Bestimmung der im gedruckten Zustand vorliegenden Eigenspannungen und deren Reduktion war aufgrund des negativen Einflusses auf die Bauteileigenschaften ein Untersuchungsschwerpunkt im Rahmen des hier beschriebenen Projektes. Zu den typischen Defekten, die beim LPBF-Druck auftreten und die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen können, gehören u. a. Porositäten und Risse (17; 21; 26). Porositäten können zahlreiche Ursachen haben (17; 21) und wirken sich als interne Kerben negativ auf u. a. die Schwingfestigkeit aus (21). Deren Einteilung ist in der Literatur nicht immer einheitlich. Im Folgenden werden darunter drei verschiedene Defekte zusammengefasst: (1) Poren durch Gas, welches in der aufgeschmolzenen und erstarrten Pulverlage als Gaspore eingeschlossen wurde (17; 21). Das Gas kann durch Gasporen innerhalb der Pulverpartikel, durch das beim LPBF-Prozess verwendete Schutzgas oder durch Verdampfung von Legierungselementen vorliegen (17; 21).

(2) Anbindungsfehler durch unzureichendes Aufschmelzen oder Verbinden z. B. durch falsche Prozessparameter (17; 21). (3) Porositäten, die beim Schmelzen im sogenannten *Keyhole Modus* auftreten können (17; 21). Der *Keyhole Modus* ist einer von zwei bzw. drei Betriebsmodi, die beim LPBF-Verfahren beim Schmelzen der Pulverschichten in Abhängigkeit des Wärmetransports unterschieden werden (32). Bei ihm findet der Wärmetransport hauptsächlich durch Wärmeströmung statt, während beim *conduction Modus* der Wärmetransport hauptsächlich durch Wärmeleitung erfolgt (32). Zusätzlich wird ein Übergangs-Modus definiert (32). Welcher der Modi beim Schmelzen vorliegt, wird u. a. von Prozessparametern beeinflusst (32). Porositäten lassen sich u. a. durch Verwendung geeigneter Prozessparameter minimieren, oder im Falle von Poren ohne Verbindung zur Oberfläche durch ein heißisostatisches Pressen reduzieren (17). Zur Minimierung der Restporosität im Bauteil ist es naheliegend, bereits vor dem heißisostatischen Pressen durch Wahl geeigneter Prozessparameter eine möglichst geringe Porosität im gedruckten Zustand zu erreichen. Aufgrund dessen wurden im Rahmen des hier beschriebenen Projektes für zwei Legierungen eine gezielte Prozessparameteroptimierung durchgeführt, um einen geeigneten Prozessparametersatz bzw. ein Prozessparameterfenster zum LPBF-Druck zu bestimmen. Vollständig lassen sich Defekte im fertigen Bauteil allerdings nicht vermeiden, woraus sich ein Effekt auf die mechanischen Eigenschaften ergibt (33). Neben diesen internen Defekten zeichnen sich LPBF-gedruckte Bauteile durch eine raue Oberfläche aus (21), die sich ebenfalls negativ auf die Schwingfestigkeit auswirkt (34). Zusätzlich hat die Oberfläche bei Implantaten einen großen Einfluss auf die biologischen Eigenschaften bzw. das Verhalten im menschlichen Körper (21). Aufgrund dessen war die gezielte Oberflächenbearbeitung bzw. Einstellung von Oberflächeneigenschaften z. B. mittels Strahlen und der plasmalektrolytischen Oxidation eine Teilaufgabe im Rahmen des hier beschriebenen Projektes.

### **1.3. Ansätze zur Texturreduktion**

#### **1.3.1. Prozessbedingte Ansätze**

Zur Reduktion der Anisotropie von LPBF-gedruckten Bauteilen werden sowohl prozessbedingte als auch werkstoffkundliche Ansätze verfolgt. Bei prozessbedingten Ansätzen werden zum einen die LPBF-Prozessparameter derart gewählt, dass eine Texturreduktion und damit eine geringere Anisotropie erzielt wird (35; 29; 28). Hintergrund dieser Methode ist, dass die Textur durch die Wahl der Prozessparameter beeinflusst werden kann (36; 37; 38). Zum anderen wird versucht, über eine nachträgliche Wärmebehandlung eine Texturreduktion zu erzielen. Zum Erfolg dieser Methode sind in der Literatur widersprüchliche Aussagen vorhanden. Auf der einen Seite wird das Fortbestehen von anisotropen mechanischen Eigenschaften nach einer Wärmebehandlung festgestellt (39; 26). Vilaro et al. (39) führten die (beibehaltende) Anisotropie dabei auf im Bauteil enthaltene, prozessbedingte Defekte und deren Orientierung relativ zur Beanspruchungsrichtung zurück. Kumar und Ramamurty (40) konnten bei Ti-6Al-4V ELI in Abhängigkeit der durchgeführten Wärmebehandlung sowohl eine Reduktion als auch Erhöhung der Texturschärfe beobachten.

Neben „klassischen“ Wärmebehandlungen bestehend aus einem oder mehreren Schritten bei unterschiedlichen Temperaturen wurden durch Chen et al. (41) auch zyklische Wärmebehandlungen untersucht, die zur (ggf. in situ) Erzeugung von globularen  $\alpha$ -Körnern in LPBF-gedruckten Bauteilen verwendet werden können. Untersuchungen zum Einfluss der Globularisierung der  $\alpha$ -Körner auf die Textur bzw. Anisotropie wurden von den Autoren dabei allerdings nicht durchgeführt (41). Aufgrund des beschriebenen Mechanismus der Globularisierung ist von einem Fortbestehen der Textur auszugehen. Eine Globularisierung von  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$ -Körnern bei LPBF-gedrucktem Ti-6Al-4V ELI und die Entstehung von Duplex-Gefügen beschreiben auch Ter Haar und

Becker (42), ebenfalls ohne Untersuchungen des Einflusses auf die Textur. Zum anderen erfolgten Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss von (zyklischen) Wärmebehandlungen auf die Textur einer Zirconium-Legierung durch Daymond et al. (43) bzw. auf die Textur von CP-Titan und Ti-6Al-4V durch Lonardelli et al. (44). Die sich daraus ergebenden Anforderungen bezüglich der Durchführung von Pendelglühungen an LPBF-gedrucktem Titan zur Texturveränderung sind jedoch teilweise widersprüchlich bzw. der Erfolg solcher Glühungen scheint unwahrscheinlich. Aufgrund der geringen Texturschärfe im gedruckten Zustand der in diesem Projekt untersuchten Legierungen bzw. Pulvermischungen wurde daher auf die Durchführung von Pedelglühungen verzichtet. Stattdessen wurde der Fokus auf die Ermittlung einer geeigneten Wärmebehandlung gelegt, mit der das Gefüge optimiert werden kann und die auch im Rahmen eines heißisostatischen Pressen durchführbar ist.

### **1.3.2. Werkstoffkundliche Ansätze**

Bei den werkstoffkundlichen Ansätzen, die im Fokus des hier beschriebenen Forschungsprojektes stehen, wird versucht, über die chemische Zusammensetzung der gedruckten Legierungen eine verbesserte Erstarrung zu erzielen. Mehrere prozess- und werkstoffbedingte Faktoren haben einen Einfluss auf die Erstarrung und Kornbildung bei der additiven Fertigung (23; 24). Im Folgenden werden die grundlegendsten Zusammenhänge und die für die durchgeführte Legierungsentwicklung wichtigsten Faktoren aufgeführt. Für eine detaillierte Beschreibung im Zusammenhang mit der additiven Fertigung sei auf die Literatur verwiesen (23; 24; 17).

Grund für die in Abschnitt 1.2 beschriebene Ausbildung von kolumnaren Körnern ist, vereinfachend beschrieben, zum einen die Art, mit der Schmelzbäder erstarren, und das wiederholte lokale Aufschmelzen von bereits aufgetragenen Bauteilschichten (23; 24; 17). Beim LPBF-Prozess erfolgt die Erstarrung eines Schmelzbades zunächst epitaktisch am Substrat bzw. am Schmelzbadgrund von erneut aufgeschmolzenen, bereits aufgetragenen und erstarrten Pulverlagen (23; 17). Bei solch einer epitaktischen Erstarrung wachsen bestehende  $\beta$ -Körner des unaufgeschmolzenen Materials weiter (45). Bei einer zellulären oder kolumnar-dendritischen Erstarrung (siehe den nächsten Absatz) erfolgt dieses Wachstum derart, dass die Zellen oder Dendriten entlang ihrer kristallographischen  $\langle 100 \rangle_{\beta}$ -Richtung (Richtung, in der die  $\beta$ -Elementarzelle von Titan am einfachsten/schnellsten wächst) wachsen (45). Die Orientierung der  $\beta$ -Körner ändert sich dabei nicht (45). Durch die unterschiedliche kristallographische Orientierung der  $\beta$ -Körner kommt es im Verlauf der Erstarrung des Schmelzbades zum sogenannten kompetitiven Wachstum, bei dem Körner, deren  $\langle 100 \rangle_{\beta}$ -Richtung nahezu parallel zum maximalen Temperaturgradienten ausgerichtet sind, auf Kosten anderer, kristallographisch weniger optimal ausgerichteter Körner wachsen (45; 17). Aufgrund dessen entsteht bei der additiven Fertigung i.d.R. ein Gefüge bestehend aus kolumnaren, texturierten  $\beta$ -Körnern (17).

Allgemein kann die Erstarrung eines Schmelzbades planar, zellulär, kolumnar-dendritisch oder globular-dendritisch erfolgen<sup>1</sup> (17; 45). Einfluss haben der Temperaturgradient und die Erstarrungsgeschwindigkeit in Kombination mit u. a. der chemischen Zusammensetzung der Legierung (23; 24; 17; 45). Eine Bildung von kolumnaren, texturierten  $\beta$ -Körnern im Gefüge erfolgt bei einer planaren, zellulären und kolumnar-dendritischen Erstarrung, während bei der globular-dendritischen Erstarrung globulare Körner entstehen (17). Mit Letzteren können isotrope mechanische

---

<sup>1</sup> In der Literatur wird die Unterscheidung der Erstarrungsmorphologien teilweise leicht unterschiedlich durchgeführt, siehe beispielsweise Schempp et al. (144), die zwischen einer kolumnar-dendritischen und dendritischen Morphologie unterscheiden.

Eigenschaften erzielt werden (23; 17), wohingegen bei kolumnaren Körner i.d.R. eine Textur und anisotrope mechanische Eigenschaften vorliegen (23; 24; 17). Vereinfachend betrachtet, sind zur Bildung von globularen Körnern im Gefüge, neben anderen Einflussfaktoren, zwei Bedingungen zu erfüllen: (1) Es müssen potente Kristallisationskeime in der Schmelze vorhanden sein, an denen eine Erstarrung vor der fest-flüssig-Phasengrenze stattfinden kann (23; 24). (2) Die konstitutionelle Unterkühlung (siehe die beiden folgenden Absätze) der Schmelze vor der fest-flüssig-Phasengrenze muss ausreichend hoch sein, damit die Kristallisationskeime aktiviert werden (23; 24). Wie in einem der folgenden Absätze noch beschrieben wird, können auch andere Formen der Unterkühlung einen signifikanten Einfluss auf die Aktivierung von Keimen haben (24; 46). Zusätzlich zu diesen Bedingungen ist für den Erhalt dieser globularen Körner beim LPBF-Verfahren nötig, dass bei der Prozessierung nachfolgender Bauteilschichten diese Körner nicht erneut aufgeschmolzen werden und daraufhin als kolumnare Körner erstarren (23; 24). Die Bildung von globularen Körnern im Schmelzbad muss daher frühzeitig in Bereichen erfolgen, die nicht erneut aufgeschmolzen werden (23).

Die für die Aktivierung von Kristallisationskeimen wichtige konstitutionelle Unterkühlung bezeichnet eine lokale Unterkühlung der Schmelze durch die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten der Legierungselemente vor der Erstarrungsfront, sodass die tatsächliche Temperatur der Schmelze kleiner als deren (lokale) Liquidustemperatur ist (47; 48; 23; 49). Die Höhe der Unterkühlung ist, neben dem Einfluss der Legierungselemente, vom Temperaturgradienten in der Schmelze abhängig (23; 24; 49). Bei scharfen Temperaturgradienten, wie sie beim LPBF-Prozess auftreten (17; 23; 24), wird die konstitutionelle Unterkühlung reduziert oder auf null herabgesetzt (23; 49). In Kombination mit der Problematik des Wiederaufschmelzens von bereits aufgebrachten Bauteilschichten wird daher in der Literatur das Vorliegen bzw. Einbringen von potenten Kristallisationskeimen (23; 24) und/oder die Erhöhung der konstitutionellen Unterkühlung bzw. der Rate, mit der sich die konstitutionell unterkühlte Zone zu Beginn der Erstarrung ausbildet (23; 24; 50), als wichtige Bedingungen für die Erzielung eines globularen Gefüges angesehen. Potente, stabile Kristallisationskeime, die kommerziell eingesetzt werden können, sind für den Werkstoff Titan allerdings bis dato weitgehend unbekannt (24; 51), sodass die Forschung der letzten Jahre (in Hinblick sowohl auf die additive Fertigung als auch auf das konventionelle Gießen von Titanlegierungen) u. a. versuchte, derartige Keime zu identifizieren oder die Eigenschaften der vorhandenen, wirkenden Keime und den Einfluss der Legierungselemente näher zu untersuchen (52; 53; 51; 54; 55; 56; 23; 57; 58; 24). Der Einfluss von verschiedenen Legierungselementen auf die konstitutionelle Unterkühlung bzw. auf die Rate, mit der sich die konstitutionell unterkühlte Zone zu Beginn der Erstarrung ausbildet, ist bereits weitestgehend bekannt, wie den tabellarischen Auflistungen von Zhang et al. (24) und Bermingham et al. (59; 60) entnommen werden kann. Entsprechend wurde in vielen Untersuchungen der Einfluss von Legierungselementen auf das Gefüge nach der additiven Fertigung bestimmt bzw. es erfolgten aufbauende Legierungsentwicklungen, um – ggf. in Kombination mit gezielt zugegebenen oder anderweitig veränderten Kristallisationskeimen – feinere, ggf. globulare  $\beta$ -Körner oder eine geringere Anisotropie zu erzielen (61; 54; 55; 62; 63; 64; 65; 66; 67; 68) (69; 70; 71; 24; 50; 72; 73; 50). Die aufgeführten Forschungen erfolgten allerdings in vielen Fällen in Bezug auf Ti-6Al-4V und mit wenigen Ausnahmen nicht speziell hinsichtlich der Entwicklung einer Implantatlegierung, die mit biokompatiblen, nicht antibakteriell wirkenden Legierungselementen auskommt. Dies ist ein zentraler Aspekt des hier beschriebenen Forschungsprojektes.

Die konstitutionelle Unterkühlung ist nur eine Form der Unterkühlung, die die Gesamtunterkühlung einer Schmelze bestimmt (17). Nach DebRoy et al. (17) können die anderen Faktoren bei

normalen Erstarrungsbedingungen gegenüber der konstitutionellen Unterkühlung vernachlässigt werden und wurden daher der Einfachheit halber für die Legierungsentwicklung nicht betrachtet. Es sei jedoch angemerkt, dass die sogenannte thermische Unterkühlung beim LPBF-Druck einen größeren Einfluss auf die Bildung von globularen Körnern haben und daher u. U. nicht vernachlässigt werden kann (24; 46). Zusätzlich zu diesen Bedingungen können noch weitere Effekte einen Einfluss haben, darunter z. B. die Verteilung bzw. Anzahl der Kristallisationskeime in der Schmelze (23; 24) oder ein sogenanntes *solute trapping* (74; 24). Die komplizierten Zusammenhänge bei der Erstarrung im LPBF-Prozess wurden daher für die Legierungsentwicklung auf im Wesentlichen zwei Aspekte, die konstitutionelle Unterkühlung und die Wirkung von Kristallisationskeimen, reduziert.

### 1.3.3. Durchgeführte Legierungsentwicklung

Wird der Fall betrachtet, dass während der Erstarrung einer planaren Erstarrungsfront keine Diffusion im Festkörper und eine begrenzte Diffusion in der Schmelze stattfindet und sich daher ein Konzentrationsgradient der Legierungselemente vor der fest-flüssig Phasengrenze mit ggf. einer konstitutionell unterkühlten Zone ausbildet, siehe Abschnitt 1.3.2, werden drei Stadien der Erstarrung unterschieden (48; 49): (a) der anfängliche Übergangsbereich, in dem der Konzentrationsgradient aufgebaut wird, (b) die stationäre, durch die Schmelze propagierende Erstarrungsfront, bei der der Konzentrationsgradient zeitlich unveränderlich ist und (c) der finale Übergangsbereich (48; 49). Für die Legierungsentwicklung im Rahmen dieses Projektes sind nur die ersten beiden Stadien und insbesondere der anfängliche Übergangsbereich von Interesse. Die von StJohn et al. (75) aufgestellte Theorie zur Erstarrung von Legierungen bei konventionellen Prozessen und dem Zusammenhang zwischen Korngröße, der konstitutionellen Unterkühlung und der Wirkung von Kristallisationskeimen nimmt an, dass ausreichend potente Kristallisationskeime in der Schmelze vorhanden sind und deren Aktivierung daher zeitnah im anfänglichen Übergangsbereich der Erstarrung stattfindet. Als notwendige Höhe der konstitutionellen Unterkühlung zur Bildung von globularen ehemaligen  $\beta$ -Körnern, d. h. zum Übergang zu einer globular-dendritischen Erstarrung, werden in der Literatur bis zu ca. 10 K angegeben (50). In diverser Literatur zur Legierungsentwicklung – ob zur Verfeinerung von ehemaligen  $\beta$ -Körnern oder zum Erzielen globularer ehemaliger  $\beta$ -Körner bei konventionellen Prozessen als auch bei der additiven Fertigung – wird daher oftmals der sogenannte *growth restriction factor*,  $Q$ , der Legierungselemente bzw. der Legierung aufgegriffen (50; 23; 24; 61; 60; 52; 76; 53; 59; 77) (51; 54; 69; 62; 63; 64; 66; 67; 71). Dieser ist ein Maß dafür, wie schnell sich zu Beginn der Erstarrung eine konstitutionell unterkühlte Zone vor der Erstarrungsfront ausbildet (78). Für den LPBF-Druck sollte dieser  $Q$ -Wert daher möglichst hoch sein, damit zum einen die Bildung von globularen  $\beta$ -Körnern möglichst frühzeitig in Bereichen erfolgt, die beim Aufschmelzen nachfolgender Pulverlagen nicht erneut aufgeschmolzen werden, und damit zum anderen die (globularen) Körner möglichst fein werden (23; 24). Im Rahmen der in diesem Projekt durchgeführten Legierungsentwicklung waren daher insbesondere dieser *growth restriction factor* und das Bereitstellen von zusätzlichen, potenten Kristallisationskeimen von zentraler Bedeutung. Zusätzlich wurde betrachtet, wie hoch die konstitutionelle Unterkühlung maximal für den Fall der stationären Erstarrungsfront ausfallen kann. Weitere Faktoren, die einen Einfluss darauf haben, ob und wann sich während der Erstarrung eines Schmelzbades globulare Körner bilden, werden durch StJohn et al. (23) beschrieben, wurden aber im Rahmen des Legierungsdesigns nicht betrachtet.

Für Titan stehen tabellarische Auflistungen mit den  $Q$ -Werten von verschiedenen Legierungselementen zur Verfügung (24; 59; 60), allerdings sind die Tabellen untereinander nicht vollständig konsistent. Um den kombinierten Einfluss mehrerer Legierungselemente zu beschreiben, kann

überschlägig ein Gesamt-Q-Wert auf Basis der Summe der Q-Werte der einzelnen Legierungselemente berechnet werden, oder der Q-Wert der Legierung wird mit Hilfe von Simulationen bestimmt (78). Ohne genaue Berechnung lässt sich anhand der Auflistungen erkennen, dass die aus dem IGF-Projekt 19708 N hervorgegangenen Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-2,0Mo in Hinblick auf die konstitutionelle Unterkühlung eine gute Ausgangsbasis für eine weitere Legierungsentwicklung darstellen, da Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff zu einer teils deutlichen Erhöhung des Q-Wertes führen sollten (24; 59; 60) und in den Legierungen im Gegensatz zu konventionellen Titanlegierungen bereits in erhöhten Mengen vorhanden sind. Eine weitere gezielte Erhöhung des Gehaltes dieser Elemente sollte – abgesehen von Schwankungen bei der Legierungserschmelzung – jedoch nicht erfolgen, da diese bereits im Vorfeld oder während des IGF-Projektes 19708 N untersucht und festgelegt wurden. Stattdessen sollten zur Erhöhung der konstitutionellen Unterkühlung weitere Legierungselemente hinzugegeben werden, die auf Basis der tabellarischen Auflistung von Zhang et al. (24) unter Berücksichtigung eines möglichst hohen Q-Wertes, der Biokompatibilität und des Schmelzpunktes (kein großer Unterschied zum Schmelzpunkt von Titan, damit die Legierungen möglichst einfach erschmolzen werden können) ausgewählt wurden. Ausgewählt wurden daher Silizium (Erhöhung des Silizium-Gehaltes von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au), Bor und Yttrium. Diese Legierungselemente wurden bereits als (potentiell) geeignete Legierungselemente in Titan zur Erhöhung der konstitutionellen Unterkühlung bzw. zur Kornfeinung bei der additiven Fertigung verwendet oder sind zeitgleich untersucht worden (61; 54; 55; 62; 65; 68; 71) (72; 79). Einen positiven Effekt von Silizium auf das Gefüge und die Textur bei der additiven Fertigung konnten auch Luo et al. (80) feststellen, diskutierten diese Ergebnisse allerdings nicht bezogen auf die konstitutionelle Unterkühlung.

Des Weiteren erfolgte eine Legierungsentwicklung in Hinblick auf die Ermittlung und potentielle Nutzung von zusätzlichen Kristallisationskeimen zur Erzielung einer globular-dendritischen Erstarrung. Diese Keime sollten in-situ während der Erstarrung eines Schmelzbades als intermetallische Phase gebildet werden, um bei der weiteren Schmelzbaderstarrung oder beim erneuten lokalen Aufschmelzen während der Prozessierung nachfolgender Pulverschichten als potente(re) Kristallisationskeime zu wirken. Aufgrund des bereits erhöhten Silizium-Gehaltes der Ausgangslegierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au und der weiteren Zugabe von Silizium zur Erhöhung der konstitutionellen Unterkühlung sollte eine mögliche Nutzung von  $Ti_5Si_3$  als auch von  $Hf_5Si_3$  als Kristallisationskeime untersucht werden. Hintergrund ist, dass nach Bermingham et al. (52)  $Ti_5Si_3$  prinzipiell als Kristallisationskeim wirken könnte, da kristallographische Orientierungsbeziehungen zwischen der intermetallischen Phase und  $\beta$ -Körnern identifiziert wurden (52; 81). Orientierungsbeziehungen konnten auch Luo et al. (80) bei ihren Untersuchungen zum LPBF-Druck einer Silizium-haltigen Titanlegierung nachweisen, die Autoren gehen allerdings nicht auf eine mögliche Keimwirkung von Siliziden ein. Mereddy et al. (65) untersuchten die additive Fertigung von CP-Titan mit verschiedenen Silizium-Gehalten von bis zu 0,75%. Sie konnten eine Kornfeinung feststellen, allerdings gab es in Kombination mit früheren Untersuchungen von Bermingham et al. (52) an konventionell erschmolzenem CP-Titan und zugegebenem Silizium keine Hinweise auf durch Silizium eingebrachte, potentere Kristallisationskeime (65). Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist jedoch zu beachten, dass Bermingham et al. (52) bei ihren Versuchen mit einem Silizium-Gehalt von maximal ca. 0,9% keine  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen im erschmolzenen Zustand feststellen konnten. Eine mögliche Wirkung und Nutzung von  $Ti_5Si_3$  als Kristallisationskeim für  $\beta$ -Körner scheint daher noch nicht vollständig erforscht und war daher Gegenstand der Untersuchungen des hier beschriebenen Forschungsprojektes. Aufgrund der Verwendung des Legierungselementes Yttrium zur Erhöhung der konstitutionellen Unterkühlung sollte neben  $Ti_5Si_3$

und  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$  auch der Einfluss von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Teilchen auf die Erstarrung untersucht werden.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird in der bestehenden Literatur als (möglicher) Kristallisationskeim für  $\beta$ -Körner angesehen (54; 55; 82) und es wurden mögliche kristallographische Orientierungsbeziehungen zu  $\beta$ -Titan identifiziert (54; 55; 82; 58).

Die in Hinblick auf die konstitutionelle Unterkühlung und die Identifikation von geeigneten Kristallisationskeimen durchgeführte Legierungsentwicklung wurde sowohl auf Basis von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au als auch von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-2,0Mo des IGF-Vorgängerprojektes 19708 N durchgeführt. Zur Identifikation geeigneter chemischer Zusammensetzungen wurden mehrere Legierungen konventionell im Labormaßstab erschmolzen, in diesem Zustand (Gusszustand) analysiert und zusätzlich teilweise anhand von Aufschmelzversuchen (Multi-Track-Versuchen) auf der LPBF-Anlage unter anwendungsnahen Erstarrungsbedingungen untersucht. Zwei vielversprechende chemische Zusammensetzungen wurden des Weiteren als Pulvermischungen hergestellt und auf der LPBF-Anlage prozessiert. Die dabei verwendeten Methoden werden in Kapitel 2 aufgeführt.

## **1.4. Oberflächentechnik**

Um die durch spanende Prozesse entstehenden hohen Kosten (22) zu senken wurde eine neue Prozessroute für die Oberflächenbehandlung der neuentwickelten und additiv gefertigten Titanlegierung entwickelt. Auch wenn sich mit dem SLM-Prozess endkonturnahe Geometrien fertigen lassen, müssen die Oberflächen dennoch nachbearbeitet werden. Auf der Oberfläche können Partikel und Verunreinigungen zurückbleiben, die mittels des Strahlens entfernt werden können. Für eine glatte und ebene Oberfläche wird das plasmaelektrolytische Polieren verwendet. Optional werden keramische Beschichtungen mittels der plasmaelektrolytischen Oxidation aufgebracht. Diese drei Verfahren werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

### **1.4.1. Strahlen mit Edelmetall**

Um Partikel, Agglomerate und Unebenheiten von additiv gefertigten Komponenten zu entfernen, werden Bauteile durch Druckluftstrahlen mit festen Strahlmitteln behandelt. Edelmetall ist ein häufig verwendetes Strahlmittel für metallische Werkstoffe (83). Die Partikelgröße sowie die Form beeinflussen die Strukturierung und Abtragsrate. Die Aufprallgeschwindigkeit des Strahlmittels wird beim Druckluftstrahlen gesteuert, wobei ein zu hoher Druck Verunreinigungen verursachen kann. Die Reinheit des Strahlmittels ist besonders wichtig, um Kontaminationen zu verhindern. Unterschiedlich gestrahlte Oberflächen werden durch mikroskopische Verfahren, sowie die Bestimmung der Welligkeit und Rauheit charakterisiert. Die resultierende Rauheit spielt eine entscheidende Rolle, zum Beispiel bei der Verbesserung des Einwachsverhaltens von Titanimplantaten (84; 85; 86). Bei Titanimplantaten müssen Verunreinigungen durch das Strahlen erfasst und diskutiert werden, da Partikelrückstände das Risiko von Implantatverlusten erhöhen können (84; 87). Eine Reinigung mit anschließender Untersuchung und Bewertung der Oberfläche ist daher unerlässlich.

### **1.4.2. Plasmaelektrolytische Verfahren**

Plasmaelektrolytische Prozesse nutzen Plasmaentladungen zur kontrollierten Oberflächenmodifikation metallischer Substrate. Ein Plasma entsteht durch Energiezufuhr, wie Temperatur, Strahlung oder elektrische Felder und besteht aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen (88; 89). Es ist elektrisch leitfähig und ermöglicht den Transport von Strömen (90). Diese Prozesse, insbesondere plasmaelektrolytisches Polieren (PEP) (91) und plasmaelektrolytische Oxidation (PEO)

(92), verbessern mechanische, chemische und tribologische Eigenschaften von Werkstoffen (93; 94; 95; 96). Die Verfahren hängen von verschiedenen Parametern ab, wie Elektrolytzusammensetzung, elektrische Spannung und Prozessdauer (97). Die Kontrolle der Schichtdicke, gleichmäßiger Abtrag und Skalierung für industrielle Anwendungen sind weiterhin Herausforderungen. Die Plasma-Elektrolyt-Grenzfläche ist entscheidend für die Prozessoptimierung (98; 99). Das plasmaelektrolytische Verfahren verwendet eine Anode (Bauteil) und Kathode (Platinnetz) in einem temperierten Elektrolytbad. Durch hohe Spannungen ( $>180$  V) bildet sich ein isolierender Gasfilm um die Probe, dennoch findet eine Entladung über Plasmaentladungen statt. Die Streamer-Theorie erklärt die Entstehung des Plasmas in drei Phasen (99; 100; 101): Bildung der Lawinen-Formation, Ausbildung des Plasmaentladungskanals und Plasmaentladung. Die hohe Energie und Temperatur der Entladung führen zu Reaktionen an der Probenoberfläche, z.B. Bildung von Oxiden oder Materialabtrag.

Plasmaelektrolytisches Polieren (PEP) hat sich als fortschrittliches und nachhaltiges Oberflächenbehandlungsverfahren für Titan und seine Legierungen etabliert (98). Im Vergleich zum Elektropolieren, das ausschließlich auf elektrolytische Reaktionen setzt (102; 103), ermöglicht PEP durch Plasmaentladungen eine erhöhte Abtragsrate. Der Prozess minimiert Rauheiten und erhält die Maßgeometrie des Materials, insbesondere bei Bauteilen mit engen Toleranzen. Das Bauteil wird als Anode und ein Platin- oder platinisiertes Netz als Kathode in ein Elektrolytbad gehängt (99). Der PEP-Prozess nutzt niedrig konzentrierte Salzlösungen als Elektrolyt, was die Handhabung vereinfacht und Kosten spart (104). Durch Hochspannung entsteht ein Gasfilm um das Bauteil, und Plasmaentladungen polieren das Material, wodurch sehr glatte Oberflächen entstehen. Drei Hauptparameter beeinflussen den Poliereffekt: Prozesszeit, elektrische Parameter und Elektrolyt. Längere Prozesszeiten führen zu glatteren Oberflächen (105; 106; 107), jedoch verhält sich die Rauheit nicht linear zur Zeit. Die Energiequelle und Spannungshöhe beeinflussen die Oberflächengüte, wobei zu hohe oder zu niedrige Spannungen zu unpolierten Oberflächen führen können. Der Elektrolyt, vor allem die Konzentration der Zusätze, beeinflusst die Polierwirkung. PEP eignet sich gut für glatte, hochglänzende Oberflächen, mit dem Vorteil einer kurzen Prozesszeit (100). Es gibt jedoch Limitierungen, wie die Notwendigkeit von elektrisch leitenden Materialien und Schwierigkeiten bei der Behandlung von komplexen Geometrien.

Die Plasmaelektrolytische Oxidation (PEO) ist ein weiteres Verfahren, um Oberflächen von Titanbauteile zu modifizieren. Hierbei entstehen keramische Schichten durch Plasmaentladungen, die Titan vor Verschleiß schützen und die Bioaktivität erhöhen können (108). Die resultierenden Schichten sind homogen und weisen eine gute Adhäsion zum Werkstoff auf. Jedoch besitzt die Beschichtung eine charakteristische Struktur, die man als „kraterähnlich“ beschreibt. Diese entstehen durch Endladungen bei bereits gebildeten Passivschichten (109). Diese Entladungskrater können zusätzlich für eine mechanische Verankerung für biologisches Gewebe dienen.

Die Optimierung von PEP und PEO erfordert die sorgfältige Kontrolle von Prozessparametern wie der Prozesszeit, der elektrischen Parameter und der Elektrolytzusammensetzung. Limitierungen wie die maximale Bauteilgröße und Anwendungsbereiche müssen berücksichtigt werden.

## **1.5. Verhalten von Titan im menschlichen Körper**

Die Korrosion von metallischen Werkstoffen bezieht sich im Allgemeinen auf elektrochemische Reaktionen, die zwischen einem Metall oder einer Legierung und seiner direkten Umgebung stattfinden. Diese Reaktionen führen zu messbaren Veränderungen, die wiederum das Material beeinträchtigen oder sogar zum Versagen führen können (110). Abhängig vom System, bestehend

aus Werkstoff und Umgebung, gibt es verschiedene Arten von Korrosion. Bei Metallen lassen sich diverse verschiedene Arten unterscheiden, darunter Flächen-, Galvanische-, Spalt-, Loch-, Interkristalline-, Selektive-, Verschleiß- und Spannungsriss-Korrosion (111; 112). Im nachfolgenden Abschnitt werden Flächen-, Loch- und Verschleiß-Korrosion näher erläutert, die für Titanimplantate am ehesten in Frage kommen.

Flächen-Korrosion beschreibt einen gleichmäßigen Abtrag durch elektrochemische Korrosion (113). Diese Form der Korrosion ist vorhersehbar und kann durch gezielte Werkstoffauswahl oder Korrosionsschutzmaßnahmen wie geeignete Beschichtungen verlangsamt oder verhindert werden. Im Gegensatz dazu beschreibt Loch-Korrosion eine lokal auftretende Form der Korrosion (113). Die entstehenden Löcher breiten sich von der Bauteiloberfläche ins Innere aus, und es können daher keine allgemeinen Abtragsraten bestimmt werden (112). Im schlimmsten Fall kann Loch-Korrosion ohne klare Vorwarnung zum spontanen Versagen des Bauteils führen.

Defekte an Oberflächen wie Kratzer, Einschlüsse oder offene Porosität können eine lokale Korrosion auslösen. Dabei dringt der Elektrolyt in Vertiefungen an der Oberfläche ein, wobei die Öffnung groß genug sein muss, um den Elektrolyten hindurchzulassen, aber auch klein genug, um eine Durchmischung zu verhindern und einen stationären Zustand des Elektrolyten zu erreichen. Dies führt zur Bildung einer Konzentrationszelle, bei der es Elektrolytbereiche mit hoher und niedriger Konzentration gibt. Nach der Sauerstoffverarmung im niedrig konzentrierten Bereich (Loch) oxidiert das Metall und gibt Elektronen ab (113; 114; 115). Aufgrund der nicht im Gleichgewicht befindlichen Korrosionssysteme können für die Berechnung der Zellpotentiale keine Daten aus der elektrochemischen Spannungsreihe verwendet werden (111). Zudem liefert die Nernst-Gleichung keine Informationen über die Korrosionsgeschwindigkeit des Systems. Daher wird häufig die Korrosionsrate eines Systems bestimmt, die den auf ein Material und eine Fläche bezogenen Massenverlust über eine bestimmte Zeit angibt (112). Die Korrosionsrate wird üblicherweise in mm/Jahr angegeben. Obwohl die Berechnung der Korrosionsrate auch durch elektrochemische Messungen erfolgen kann, ist sie für passivierende Metalle und Legierungen ungeeignet, da eine lokale Korrosion stattfindet. Dennoch ist eine elektrochemische Bewertung passivierender Systeme wie Aluminium oder Titan möglich, indem Parameter wie Lochtiefe, Lochdichte, Eindringtiefe, Risstiefe und ihre zeitliche Abhängigkeit ausgewertet werden (112).

Potentiodynamische Polarisationsmessungen ermöglichen die Messung und Berechnung von Daten wie dem freien Korrosionspotential eines Werkstoffs in einer bestimmten Atmosphäre, der Stromdichte beim freien Korrosionspotential sowie des Polarisationswiderstands. Die Polarisation beschreibt die Abweichung eines Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtszustand, auch als Überspannung bekannt (113; 111). Wenn zu den elektrochemischen Reaktionen mechanischer Verschleiß hinzukommt, spricht man von Verschleißkorrosion (111). Die Kombination aus elektrochemischer Korrosion und mechanischer Oberflächenschädigung kann schwerwiegende Folgen haben. Erhöhte Fluidgeschwindigkeiten, Blasen und/oder Partikel können Oberflächen beschädigen und sie anfällig für Korrosion machen. Diese Form der Korrosion ist besonders bei passivierenden Metallen zu beachten. Wenn die passivierende Oxidschicht ständig beschädigt wird und das reine Metall mit einem Elektrolyten in Kontakt kommt, kann dies zu erheblich erhöhten Korrosionsgeschwindigkeiten führen (113; 112). Einzelne kleinere Beschädigungen werden durch die selbstheilende Passivschicht geschützt (116), während tiefere Kratzer und Defekte zu lokalen Korrosionsdefekten führen können.

In diesem Abschnitt wird das elektrochemische Verhalten von Titan in Körperflüssigkeiten behandelt. Wie bereits erwähnt, wird das Reaktionsverhalten eines Materials vom Gesamtsystem

beeinflusst. Neben der Zusammensetzung, dem Gefüge und der Oberflächenstruktur des Materials spielt auch das Medium, insbesondere der Elektrolyt, eine entscheidende Rolle. Die Bestandteile des Elektrolyten, ihre Konzentration, die Temperatur und die Durchmischung beeinflussen das Korrosionsverhalten, ebenso wie der resultierende pH-Wert.

Der pH-Wert von Körperflüssigkeiten liegt unter normalen Bedingungen bei etwa 7,4, kann jedoch durch Operationen variieren und stark schwanken (pH-Wert von 7,8 bis 5,5) (117). In Gegenwart von Körperflüssigkeiten beträgt die Spannung etwa 0,4 V (117). Bei diesem Potential zeigt Titan weder bei stark sauren noch bei stark alkalischen Lösungen eine Korrosionsreaktion (113).

Titan als reines Metall ist ohne eine schützende Oxidschicht stark reaktiv, was zu hohen Korrosionsgeschwindigkeiten führen würde. In wässrigen und sauerstoffreichen Medien bildet sich jedoch stets eine passivierende Oxidschicht, die hohe Durchbruchpotentiale aufweist und somit einer Zerstörung der schützenden Passivschicht entgegenwirkt (118). Wird die Passivschicht durch das Einsetzen eines Implantats oder durch Verschleiß eines Fremdkörpers zerstört, spielt die Repassivierungszeit eine entscheidende Rolle. Auch hier zeigt Titan mit Passivierungszeiten von etwa 40 ms (bei -0,5 V und +0,5 V) hervorragende Eigenschaften (113; 119). Aufgrund dieser Eigenschaften zeigen Titan und seine Legierungen keinen Lochfraß in Verbindung mit Körperflüssigkeiten, da die Passivschicht nicht durchbrochen wird (117; 118). Daher eignet es sich ausgezeichnet für einfache elektrochemische Reaktionen in der Biomedizin.

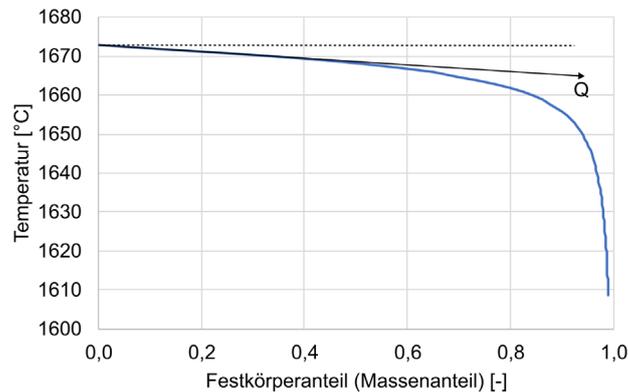
Bei fortschreitender Zerstörung der Passivschicht und Freilegung des reinen Metalls können jedoch starke korrosive Beschädigungen auftreten. Um dies zu verhindern, werden gezielt verschleißfeste Beschichtungen aufgebracht. Die natürliche, dichte Passivschicht von Titan ist extrem dünn (wenige Nanometer) und kann beispielsweise durch Anodisieren oder plasmaelektrolytisches Oxidieren verstärkt werden (113; 120). Dickere Titandioxidschichten bieten einen verbesserten Verschleißschutz und schützen somit das reine Metall effektiv (121).

## **2. Methoden**

### **2.1. Simulation der Legierungen**

Zur Untersuchung des Erstarrungsverhaltens von Legierungen erfolgten Scheil-Gulliver-Simulationen (im Folgenden als Scheil-Simulationen bezeichnet) mit der Software Thermo-Calc in der Version 4.1 oder 2015b und der Datenbank TTTI3, Version 3. Zusätzlich wurden auf gleiche Weise die im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen vorliegenden Phasen bestimmt (im Folgenden als Gleichgewichts-Simulationen bezeichnet). Legierungen mit den Legierungselementen Gold und Yttrium konnten dabei nicht simuliert werden, da diese Elemente nicht in der verwendeten Datenbank enthalten sind. Für alle Simulationen wurden im Wesentlichen die Standardeinstellungen der Software verwendet. In der Regel, wenn nicht anders angegeben, wurden Erstarrungssimulationen mit einer Temperaturschrittweite von 1,0 K und bis zu einem Festkörperanteil von 99% durchgeführt. Für Gleichgewichts-Simulationen wurde eine Systemgröße von 1 Mol, ein Druck von 1 bar und eine Temperaturschrittweite von 10 K verwendet.

Grundsätzlich sind derartige Simulationen mit einigen Unsicherheiten behaftet. Grund dafür sind zum einen die in diesem Projekt untersuchten Legierungen, die deutlich von kommerziellen Legierungen abweichen, auf die die verwendete Datenbank abgestimmt ist (122). Aufgrund dessen



**Abbildung 1: Erstarrungsintervall von CP-Titan Grade 1 (Scheil-Simulation) und eingezeichneter *growth restriction factor*,  $Q$ .**

wurden simulierte Temperaturen auf ganze Werte gerundet. Zum anderen wird bei Scheil-Simulationen von einer „unendlich“ schnellen Diffusion in der Schmelze ausgegangen (Schmelze hat an jedem Punkt die gleiche chemische Zusammensetzung) (48), weswegen die Simulation einer konstitutionell unterkühlten Zone in der Schmelze nicht möglich ist, da hierfür eine begrenzte Diffusion mit Ausbildung eines Konzentrationsgradienten vor der Erstarrungsfront notwendig ist (48). Die Simulationen geben daher die Verhältnisse bei der Erstarrung während des LPBF-Druckes nicht exakt wieder, wurden aber dennoch herangezogen, um die Möglichkeit einer in-situ Ausscheidung von Teilchen bzw. potentiellen Kristallisationskeimen – abseits der Berücksichtigung von kinetischen Aspekten bei der Bildung von zusätzlichen Phasen in der Schmelze – zu untersuchen.

Zusätzlich wurden Scheil-Simulationen verwendet, um den *growth restriction factor*,  $Q$ , von verschiedenen Legierungen abzuschätzen. Nach Easton und StJohn (78) entspricht der *growth restriction factor* der Rate, mit der sich die Liquidustemperatur in Abhängigkeit des Festkörperanteils für einen Festkörperanteil von Null, d. h. direkt zu Beginn der Erstarrung ändert. Dies gelte sowohl für eine Erstarrung im Gleichgewicht als auch unter Verwendung der Scheil-Gleichungen (keine Diffusion im Festkörper und vollständiger Konzentrationsausgleich in der Schmelze) (78). Der *growth restriction factor* gäbe daher die Rate wieder, mit der sich die konstitutionell unterkühlte Zone zu Beginn der Erstarrung ausbildet (78). Für ausgewählte erschmolzene oder LPBF-prozessierte Legierungen wurde auf Basis der durchgeführten Scheil-Simulationen der *growth restriction factor* daher aus den berechneten Erstarrungsintervallen bestimmt, indem für den Beginn der Erstarrung die Änderung der Temperatur auf die Änderung des Festkörperanteils bezogen wurde. Da bei den Simulationen eine feste Temperaturschrittweite von 1 K verwendet wurde, wurde der *growth restriction factor* aus dem Festkörperanteil (Massenanteil) berechnet, der vorliegt, wenn die Temperatur 1 K unter die Temperatur fällt, bei der die Legierung anfängt zu erstarren. Die Berechnung wird in Abbildung 1 in Anlehnung an den Ausführungen von Easton und StJohn (78) verdeutlicht. Dargestellt ist das nach Scheil berechnete Erstarrungsintervall von CP-Titan. Der *growth restriction factor* entspricht der Steigung dieses Erstarrungsintervalls zu Beginn der Erstarrung gegenüber der eingezeichneten Horizontalen.

Neben dem *growth restriction factor* ist für die untersuchten Legierungen von Interesse, wie hoch die konstitutionelle Unterkühlung für den stationären Zustand der Erstarrungsfrontausbreitung maximal ausfallen kann. Dieser Wert ergibt sich aus der Differenz der Liquidus- und Solidustemperatur der Legierungen bei der Ausgangskonzentration der Legierungselemente (48; 49). Ob

dieser stationäre Zustand bei der Erstarrung eines Schmelzbades erreicht werden kann, hängt u. a. vom Partitionskoeffizienten ab, da dieser bestimmt, welchen Weg die Erstarrungsfront bis zum Erreichen des stationären Zustandes zurücklegen muss (49). Je kleiner der Partitionskoeffizient ist, umso höher ist der Weg, den die Erstarrungsfront zurücklegen muss (49).

## 2.2. Legierungserschmelzung im Labormaßstab

Zur Untersuchung des Einflusses der in Abschnitt 1.3.3 ausgewählten Legierungselemente auf die Erstarrung der aus dem IGF-Projekt 19708 N hervorgegangenen Legierungen wurden zahlreiche Legierungen im Labormaßstab (Schmelzgewicht jeweils ca. 4 g) eingewogen, erschmolzen und untersucht. Tabelle 1 listet die chemische Soll-Zusammensetzung aller untersuchten Legierungen auf. Die Legierungen (1) und (3) – (6) wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit (123) und die Legierungen (7) – (12), (18) und (19) im Rahmen einer studentischen Arbeit (124) erschmolzen und untersucht. Alle Proben und Experimente wurden neu ausgewertet.

**Tabelle 1: Im Labormaßstab erschmolzene und untersuchte Legierungen (Soll-Zusammensetzung)**

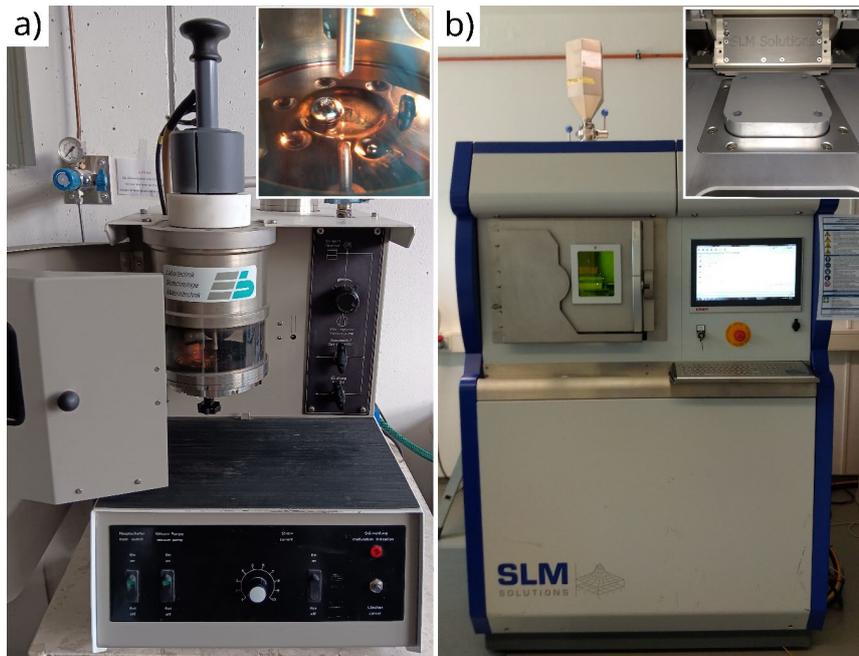
(1)Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au <sup>(1)</sup>	(2)Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo <sup>(1)</sup>
(3)Ti-0,14O-0,09Fe-0,01C (CP-Ti Grade 1) <sup>(2)</sup>	(4)Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C- <b>0,7Si</b> -0,1Au
(5)Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C- <b>1,1Si</b> -0,1Au	(6)Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C- <b>1,5Si</b> -0,1Au
(7)Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>0,5Hf</b>	(8)Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>1,0Hf</b>
(9)Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>1,5Hf</b> <sup>(3)</sup>	(10) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>0,3Y</b>
(11) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>0,5Y</b>	(12) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>1,0Y</b>
(13) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>0,1B</b> <sup>(3)</sup>	(14) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>0,2B</b>
(15) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>0,4B</b> <sup>(3)</sup>	(16) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au- <b>0,1B-0,1Y</b> <sup>(3)</sup>
(17) Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo- <b>0,1B</b>	(18) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C- <b>1,5Si</b> -0,1Au- <b>1,0Hf</b>
(19) Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C- <b>1,5Si</b> -0,1Au- <b>2,0Hf</b>	

<sup>(1)</sup> Erneut umgeschmolzenes Material aus dem IGF-Projekt 19708 N

<sup>(2)</sup> Konventionelles, neu umgeschmolzenes Stabmaterial

<sup>(3)</sup> Soll-Zusammensetzung konnte nicht erzielt werden

Als Ausgangsmaterial wurde Material der in größeren Mengen erschmolzenen Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au und Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo (gerundet auf zwei Nachkommastellen) des IGF-Projektes 19708 N wiederverwendet. Zum direkten Vergleich wurden diese Legierungen und zusätzlich konventionelles CP-Titan Stabmaterial mit der chemischen Zusammensetzung Ti-0,14O-0,09Fe-0,01C, was nach ASTM F67 CP-Titan Grade 1 entspricht (3), auf gleiche Weise neu umgeschmolzen und analysiert. Als Legierungselemente wurden Stücke aus elementarem Silizium (Reinheit: 99,98%), Yttrium (99,9%), Hafnium (99,9%) und Bor (99,5%) hinzugegeben. Durch die Zugabe veränderten sich die Anteile der übrigen Legierungselemente der beiden Ausgangslegierungen geringfügig, was in Tabelle 1 nicht berücksichtigt ist und beim Erschmelzen aufgrund der Geringfügigkeit nicht kompensiert wurde. Alle Legierungen wurden im Lichtbogenofen MAM der Edmund Bühler GmbH auf einer wassergekühlten Kupferkokille, siehe Abbildung 2 (a), erschmolzen. Vor dem ersten Schmelzen bzw. nach einer Öffnung der Kammer des Lichtbogenofens wurde die Kammer i.d.R. 4x evakuiert ( $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar) und zwischen den Evakuierungen mit Argon (99,999%) gespült. Zum Schmelzen wurde ein Argon-Druck von ca. 700 mbar eingestellt. Vor dem Auf- bzw. Umschmelzen der Probenstücke wurde eine



**Abbildung 2: (a) Zur Legierungserschmelzung verwendeter Lichtbogenofen. Insert: Erschmolzene Probe auf wassergekühlter Kupferkokille und zum Sauerstoffeinfang aufgeschmolzene Titanfolie (kleine Kugel). (b) Für Multi-Track-Versuche und LPBF-Drucke verwendete LPBF-Anlage. Insert: Ausschnitt Prozesskammer mit eingebautem Beschichter und Substratplatte.**

kleine Titanfolie aufgeschmolzen, um etwaigen Restsauerstoff in der Prozessatmosphäre zu binden. Das Aufschmelzen des Probenmaterials wurde je nach Legierung stellenweise leicht unterschiedlich durchgeführt. I.d.R. wurden die Legierungselemente auf das Basismaterial gelegt, mit dem Lichtbogen als erstes aufgeschmolzen und anschließend im gleichen Schritt mit dem Basismaterial verschmolzen. Bei einigen Legierungen musste von dieser Vorgehensweise abgewichen werden, da z. B. die eingewogenen Bor-Stücke ein zu geringes Gewicht hatten und daher neben oder unter das Basismaterial auf die wassergekühlte Kupferkokille gelegt werden mussten, da sie ansonsten beim Fluten der Schmelzkammer durch das einströmende Argon fortgeblasen worden wären. Da Bor einen höheren Schmelzpunkt als Titan aufweist (125), kann es bei dieser Vorgehensweise allerdings dazu kommen, dass das hinzugegebene Bor nicht vollständig aufgeschmolzen wird. Entsprechend konnte bei manchen Legierungen, wie in Tabelle 1 angegeben, die chemische Soll-Zusammensetzung nicht erreicht werden. Nachdem das Grundmaterial erstmals mit allen Legierungselementen verschmolzen wurde, wurde jede Probe zusätzlich mindestens 3x umgeschmolzen und dabei gewendet, um Proben mit homogener chemischer Zusammensetzung zu erhalten. Die Erstarrungs- und Abkühlbedingungen wurden möglichst konstant gehalten, indem die Proben nach dem letzten Umschmelzen für insgesamt ca. 4 min auf der Kupferkokille in der Prozesskammer verblieben. In den ersten ca. 3 min blieb dabei die Wasserkühlung der Kupferkokille eingeschaltet. Da zum Erschmelzen der Proben, insbesondere bei den Yttrium-haltigen Legierungen, teilweise unterschiedliche Stromstärken verwendet werden mussten, kann es ggf. unterschiedliche Überhitzungen der Schmelzen gegeben haben, die u. U. einen Einfluss auf die Erstarrung gehabt haben könnten.

Nach jedem Umschmelzen wiesen alle Proben keine oberflächlichen Verfärbungen (Oxidschicht) auf, die auf eine signifikante Sauerstoffaufnahme beim Er- bzw. Umschmelzen hindeuten würden. Bei manchen Proben konnte dennoch eine geringfügige Massenzunahme gegenüber der Einwaage ermittelt werden. Dies könnte auf einen geringen Eintrag von z. B. Sauerstoff oder Stickstoff beim Schmelzen, auf Ungenauigkeiten der verwendeten Waage oder geänderte

Umgebungsbedingungen zurückzuführen sein. Die aus der Massenzunahme berechnete Sauerstoffaufnahme ist gegenüber der Änderung des Anteils der Legierungselemente jedoch vernachlässigbar, weswegen kein signifikanter Einfluss auf die Erstarrung der Legierungen zu erwarten war. Zur Überprüfung, ob die gewünschte chemische Zusammensetzung erzielt wurde, wurden zusätzlich energiedispersive Röntgenanalysen (EDX) an Schlifflagen von neu eingewogenen Legierungen durchgeführt. Im Rahmen der Mess- und Nachweisgenauigkeit des Verfahrens, siehe Kapitel 2.4, konnte die Einhaltung der Soll-Zusammensetzung damit überprüft werden. Bei Legierungen mit nur sehr geringem Gehalt an hinzugegebenen Legierungselementen, siehe z. B. Legierung 16 aus Tabelle 1, war eine Überprüfung allerdings nicht möglich.

## **2.3. Untersuchungen auf der LPBF-Anlage**

### **2.3.1. Multi-Track-Versuche**

Zusätzlich zur Analyse des erschmolzenen Zustandes wurden an den Legierungen (1) und (3) – (6) aus Tabelle 1 Aufschmelzversuche (Multi-Track-Versuche) auf der LPBF-Anlage von FE 1 durchgeführt, um das beim LPBF-Druck entstehende Gefüge und insbesondere die Eignung von  $Ti_5Si_3$  als in-situ Kristallisationskeim zu untersuchen. Die Durchführung und Untersuchung dieser Experimente erfolgten im Rahmen einer Bachelorarbeit (123), deren Ergebnisse neu ausgewertet wurden.

Bei Multi-Track-Versuchen wird erschmolzenes Vollmaterial in der LPBF-Anlage oberflächlich erneut aufgeschmolzen und dabei die Prozessierung einer Pulverschicht nachgestellt. Aus den im Lichtbogenofen erschmolzenen Proben wurden dazu nahezu planparallele Scheiben mit einer Dicke von ca. 1 – 2 mm entlang der makroskopischen Erstarrungsrichtung mit einer IsoMet™ Niedertourensäge von Buehler getrennt. Die aufzuschmelzenden Oberflächen wurden mit SiC-Schleifpapier mit einer Körnung von P2500 angeschliffen und die Proben anschließend in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt.

Für die Multi-Track-Experimente wurde eine SLM®125 der Nikon SLM Solutions AG verwendet, die in Abbildung 2 (b) abgebildet ist. Sie besitzt einen einzelnen Laser mit einer Maximalleistung von 400 W und zahlreiche einstellbare Prozessparameter. In diesem Fall wurde der Druck einer einzelnen Pulverschicht nachgebildet, indem ein ca. 8 mm x 5 mm großes rechteckiges Feld auf der Probe in einzelnen, parallelen Bahnen bidirektional mit dem Laser belichtet wurde. Die Laserbahnen waren dabei senkrecht zum Gasstrom, der auf eine Geschwindigkeit von 6 m/s eingestellt war (gemessen in der Verrohrung vor der Prozesskammer), angeordnet. Die Belichtung der Probenoberfläche fand dabei entgegen der Gasströmung statt. Als Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance (Abstand zwischen benachbarten, parallelen Laserbahnen) wurden 250 W, 1000 mm/s und 0,1 mm verwendet. Diese Einstellungen wurden auf Basis der Untersuchungen von Wang et al. (126) an LPBF-gedrucktem Ti-6Al-4V gewählt. Die Proben wurden dazu auf einer Substratplatte aus Titan platziert, die auf eine Temperatur von 200°C vorgewärmt wurde. Vor dem Versuch wurde die Prozesskammer mehrmals mit Argon (99,999%) gespült, um die Sauerstoffkonzentration in der Prozessatmosphäre zu senken. Zusätzlich erfolgte eine Spülung zwischen der Belichtung von Proben. Beim Aufschmelzen der Proben lag eine Sauerstoffkonzentration von ca. 0,03 – 0,05% (gemessen durch die in der Anlage eingebauten Sauerstoffsensoren) vor, sodass von einem leichten Sauerstoffeintrag in das Schmelzbad bzw. Material auszugehen ist, vergleiche u. a. mit Abschnitt 3.4.1. Der Prozessdruck betrug während

der Experimente zwischen 12 und 17 mbar. Nach Durchführung der Multi-Track-Versuche kühlen die Proben auf der Substratplatte ab.

Bei konstanter vertikaler Position der Substratplatte während der Multi-Track-Versuche läge aufgrund der unterschiedlichen Probendicken und der Kaustik des Lasers u. U. eine probenabhängige Schmelzbadgeometrie bzw. Erstarrung vor. Aufgrund dessen wurde die vertikale Position der Substratplatte vor jedem Aufschmelzversuch an die jeweilige Probe angepasst. Durch die Verwendung von Vollmaterial anstelle einer Pulverschicht ist die korrekte Ausrichtung der Probenoberflächen in Strahlrichtung, d. h. in den Fokus des Lasers jedoch grundsätzlich erschwert. Von signifikanten Effekten auf die Schmelzbadgeometrie bzw. den Erstarrungsbedingungen ist jedoch durch Kenntnisse bezüglich der Kaustik des eingesetzten Lasers nicht auszugehen.

### **2.3.2. LPBF-Drucke**

Im Rahmen des Projektes wurden zwei vorlegierte Pulver und zusätzlich zwei Pulvermischungen auf der LPBF-Anlage prozessiert und untersucht: (1) CP-Titan Grade 1 (Referenzmaterial), (2) Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, (3) Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo +0,05B und (4) Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo +0,05B +0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die CP-Titan Grade 1 Pulver wurden in zwei unterschiedlichen Chargen von ECKART TLS GmbH bezogen und wiesen laut Abnahmeprüfzeugnis EN 10204-3.1 die chemische Zusammensetzung Ti-0,174O-0,12Fe-0,016C (erste Charge) und Ti-0,15O-0,19Fe-0,012C (zweite Charge) auf. Gemäß ASTM F67 (3) entsprechen beide Legierungen im Anlieferungszustand daher CP-Titan Grade 1 (maximaler Sauerstoff-, Eisen- und Kohlenstoffgehalt von 0,18%, 0,20% und 0,08%). Die Korngrößen beliefen sich im Anlieferungszustand auf einen D50- und D90-Wert von ca. 31/27 µm bzw. ca. 48/42 µm. Das Pulver mit der (laut Abnahmeprüfzeugnis EN 10204-3.1) chemischen Zusammensetzung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,12Mo (gerundet auf zwei Nachkommastellen) wurde von der GfE Metalle und Materialien GmbH aus dem gleichen Ingots verdüst, der im Vorgängerprojekt 19708 N in größeren Mengen erschmolzen und im Rahmen des hier beschriebenen Projektes u. a. zur Legierungserschmelzung, siehe Kapitel 2.2, verwendet wurde. Geliefert wurde es als unklassifiziertes Rohpulver mit einem D50- und D90-Wert von ca. 32 µm bzw. 64 µm. Obwohl das Pulver als Rohpulver einen Anteil an feinen Partikeln enthielt, die die Fließfähigkeit herabsetzen (18), konnte es (nach einem ersten Sieben zur Abtrennung grober Partikel) nahezu problemlos auf der LPBF-Anlage prozessiert werden, auch wenn teilweise die Pulverschichten nicht vollständig eben war. Vor der ersten Verwendung wurden alle Pulver in einer Mini Sonic Screen MSS 150 Siebstation der assonic Dorstener Siebtechnik GmbH unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre gesiebt. Als Siebe wurden Edelstahl-Analysesiebe mit einer Maschenweite von 45 µm (CP-Titan, erste Charge) bzw. 63 µm (CP-Titan, zweite Charge) und 80 µm (Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo) verwendet. Wenn im Folgenden nicht anders angegeben, erfolgte zusätzlich ein Sieben zwischen LPBF-Drucken und bei Wiederverwendung von in Überlaufen der LPBF-Anlage angesammeltem Pulver während eines Druckes. Davon ausgenommen sind die Pulvermischungen, bei dem Pulver im Überlauf ohne Sieben während des Druckjobs wiederverwendet wurde.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Legierungen sollte vorlegiertes Pulver der Legierung Ti-0,3O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B LPBF gedruckt und untersucht werden. Durch eine lange Lieferzeit und einer notwendigen, weiteren Aufbereitung des gelieferten Pulvers (Sichten zur Abtrennung des Feinanteils) durch eine zu geringe Fließfähigkeit in der LPBF-Anlage konnte dies im Rahmen der Projektlaufzeit jedoch nicht mehr erfolgen.

Die Pulvermischungen wurden auf Basis des vorliegenden Pulvers Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo hergestellt, sodass sich in-situ während des LPBF-Druckes die gewünschte chemische Zusammensetzung der zu untersuchenden Legierung ergeben soll. Der Einsatz von Pulvermischungen erfolgte auf Grund dessen, dass die Sondererschmelzung und -verdüsung der nicht kommerziell bezieharen Eigenentwicklungen im Rahmen des Projektes mit langen Lieferzeiten und hohen Kosten verbunden ist. In der Literatur wird der Einsatz von Pulvermischungen als kostengünstigere und schnellere Alternative bei der Legierungsentwicklung angesehen (127). Zur Herstellung der Bor-haltigen Pulvermischung wurde dem Ausgangspulver ca. 0,05 Gew.-% elementares, amorphes Bor-Pulver (Reinheit: 99,9%) mit einer Partikelgröße von 2 µm hinzugegeben und die Mischung in einem modifizierten Taumelmischer Mini80 der J. Engelsmann A.G. für mehrere Stunden gemischt, um eine möglichst homogene Verteilung der Bor-Partikel zu erreichen. Nach Beenden des Druckjobs wurde die Pulvermischung zunächst mit einem Sieb der Maschenweite 80 µm gesiebt und ihr anschließend auf analoge Weise ca. 0,13 Gew.-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver hinzugegeben, sodass sich bei einem vollständigen Aufschmelzen des Pulvers ein Yttrium-Gehalt von ca. 0,1% ergeben würde. Das Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver hatte laut Lieferantenangaben eine Partikelgröße von -325 mesh und wies gemäß dem Analysezertifikat ein TREO-Wert von mindestens 99,5% und ein Verhältnis von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu TREO von mindestens 99,9999% auf. Bei beiden Pulvermischungen konnten im LPBF-Druck keine vollständig homogenen Proben erzielt werden, wie in Abschnitt 3.4.3 detailliert beschrieben wird. Eine Überprüfung der chemischen Zusammensetzung der gedruckten Proben mittels EDX-Analyse konnte nicht durchgeführt werden, da der Bor- und Yttrium-Gehalt im Rahmen der Grenzen des Verfahrens zu niedrig ist.

Für die verschiedenen Legierungen wurden mehrere Drucke durchgeführt, um optimale Volumen-Prozessparameter zu bestimmen, Gefüge- und Phasenanalysen durchzuführen, die mechanischen Eigenschaften im Zugversuch und mit Härteprüfungen zur ermitteln und um eine Oberflächencharakterisierung und -behandlung durchzuführen. Die Vorgehensweise der durchgeführten Prozessparameteroptimierung wird in Abschnitt 2.3.3 detailliert beschrieben. Eine Übersicht der bei den einzelnen Drucken verwendeten, wichtigsten Prozessparameter – ausgenommen derer, die weitestgehend konstant gehalten wurden und im Folgenden beschrieben werden – und die durchgeführten Analysen gibt Tabelle 2. Aufgrund der Vielzahl der einstellbaren Prozessparameter sind lediglich die für die Untersuchungen und Ergebnisse relevanten Parameter aufgeführt. Als Grundlage wurde ein vom Anlagenhersteller für CP-Titan zur Verfügung gestellter Prozessparametersatz verwendet, der entsprechend abgeändert wurde. Bei allen Drucken wurde eine Titan-Substratplatte mit einer Substratplattentemperatur von 200°C, ein Prozessdruck von 15 mbar und eine minimale Belichtungszeit (minimale Zeit zwischen der Belichtung des ersten Bauteils und der Ablage einer neuen Pulverschicht (128)) von 35 s verwendet. Als Gasströmungsgeschwindigkeit (gemessen in der Verrohrung) wurden 6 m/s (CP-Titan und Druck 10) und 6,5 m/s (Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo ab Druck 11 und Pulvermischungen) verwendet. Vor Start der Druckjobs wurde die Prozesskammer mehrere Male mit Argon (99,999%) gespült, sodass die erste Belichtung bei einem Sauerstoffgehalt von weniger als 0,1% erfolgte. Da die Parameter zur Prozessierung des Volumens weitestgehend unabhängig von denen zur Prozessierung der Bauteilränder gewählt werden können, sind in Tabelle 2 alle Prozessparameter separat aufgeführt. Grundsätzlich wurden zunächst das Volumen und anschließend die Ränder belichtet. In den meisten Fällen bestand die Kontur der gedruckten Bauteile aus zwei Rändern, von denen der innere Rand als erstes belichtet wurde. Der äußere Rand ist daher die letzte prozessierte Kontur einer Pulverschicht. Nicht alle in Tabelle 2 aufgeführten Drucke wurden gleichermaßen ausgewertet.

**Tabelle 2: Übersicht der bei den LPBF-Drucken verwendeten Prozessparameter und der durchgeführten Analysen (jeweils Auswahl)**

Pulver	Interne Bezeichnung	Prozessparameter (Auswahl)		Untersuchungsgegenstand (Auswahl)
		Volumen	Rand	
CP-Titan Grade 1, erste Charge	Druck 5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• P = 40 – 360 W</li> <li>• v = 100 – 2000 mm/s</li> <li>• h = 0,05 – 0,13 mm</li> <li>• s = 30 µm</li> <li>• Scanstrategie: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Streifenmuster</li> <li>○ keine Rotation</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahl Ränder: 2</li> <li>• Abstand Ränder: 0,05 mm</li> <li>• hatch offset: -0,01 mm</li> <li>• P = 40 – 360 W</li> <li>• v = 100 – 2000 mm/s</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Optimierung der Prozessparameter (Doehlert Design)</li> <li>• Härtemessungen</li> </ul>
	Druck 6	<ul style="list-style-type: none"> <li>• P = 253,34 W</li> <li>• v = 575 mm/s</li> <li>• h = 0,13 mm</li> <li>• s = 30 µm</li> <li>• Scanstrategie: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Streifenmuster</li> <li>○ Anfangswinkel: 90° / 0° / 0° / 0° / 0°</li> <li>○ Inkrement: 0° / 0° / 90° / 67° / 67°</li> <li>○ Limitation window: keine Limitierung / 95° / 180° / 90° / 140°</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahl Ränder: 2</li> <li>• Abstand Ränder: 0,05 mm</li> <li>• hatch offset: -0,01 mm</li> <li>• P = 253,34 W</li> <li>• v = 575 mm/s</li> </ul>	Untersuchung Einfluss Scanstrategie
	Druck 7	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 5 mit Ausnahme der Schichtdicke</li> <li>• s = 60 µm</li> </ul>	• Wie Druck 5	Optimierung der Prozessparameter (Doehlert Design)
CP-Titan Grade 1, zweite Charge	Druck 8	<ul style="list-style-type: none"> <li>• P = 213,2 W</li> <li>• v = 1427 mm/s</li> <li>• h = 0,058 mm</li> <li>• s = 30 µm</li> <li>• Scanstrategie: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Streifenmuster</li> <li>○ Anfangswinkel: 0°</li> <li>○ Inkrement: 67°</li> <li>○ Limitation window: 90°</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahl Ränder: 2</li> <li>• Abstand Ränder: 0,05 mm</li> <li>• hatch offset: -0,01 mm</li> <li>• P = 213,2 W</li> <li>• v = 1427 mm/s</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Validierung optimierte Prozessparameter</li> <li>• Gefügeanalyse</li> <li>• Zugversuche</li> <li>• Messung der Sauerstoffaufnahme</li> </ul>
	Druck 9	• Wie Druck 8	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahl Ränder: 2</li> <li>• Abstand Ränder: 0,05 mm</li> <li>• hatch offset: -0,01 mm</li> </ul>	• Validierung optimierte Prozessparameter

			<ul style="list-style-type: none"> <li>• P = 93,32 W</li> <li>• v = 1050 mm/s</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gefügeanalyse</li> <li>• Zugversuche</li> <li>• Messung der Sauerstoffaufnahme</li> </ul>
Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo	Druck 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 5</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahl Ränder: 0, 2</li> <li>• Abstand Ränder: 0,05 mm</li> <li>• hatch offset: -0,01 mm</li> <li>• P = 40 – 360 W</li> <li>• v = 100 – 1525 mm/s</li> </ul>	Optimierung Prozessparameter (Doehler Design)
	Druck 11	<ul style="list-style-type: none"> <li>• P = 150 – 250 W</li> <li>• v = 575 – 1525 mm/s</li> <li>• h = 0,05 – 0,13 mm</li> <li>• s = 30 µm</li> <li>• Scanstrategie: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Streifenmuster</li> <li>○ Anfangswinkel: 0°</li> <li>○ Inkrement: 67°</li> <li>○ Limitation window: 90°</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahl Ränder: 2</li> <li>• Abstand Ränder: 0,05 mm</li> <li>• hatch offset: -0,01 mm</li> <li>• P = 200 W</li> <li>• v = 1050 mm/s</li> </ul>	Optimierung Prozessparameter (Doehler Design)
	Druck 12	<ul style="list-style-type: none"> <li>• P = 250 W</li> <li>• v = 1372 mm/s</li> <li>• h = 0,12 mm</li> <li>• s = 30 µm</li> <li>• Scanstrategie: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Streifenmuster</li> <li>○ Anfangswinkel: 0°</li> <li>○ Inkrement: 67°</li> <li>○ Limitation window: 90°</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahl Ränder: 2</li> <li>• Abstand Ränder: 0,05 mm</li> <li>• hatch offset: -0,01 mm</li> <li>• P = 200 W</li> <li>• v = 1050 mm/s</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Validierung optimierte Prozessparameter</li> <li>• Gefügeanalyse</li> <li>• Messung Sauerstoff-Aufnahme</li> </ul>
	Druck 13	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gefügeanalyse</li> <li>• Zugversuche</li> </ul>
	Druck 14	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12 mit Ausnahme der Laserleistung</li> <li>• P = 93,32 W</li> </ul>	Zugversuche
	Druck 15	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	Surface Engineering

	<p>Druck 18</p>	<p>Diverse unterschiedliche Parameter:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul> </li> <li>2. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• „Hull&amp;Core“-Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Hull: <math>P = 160 \text{ W}</math>, <math>v = 800 \text{ mm/s}</math>, <math>h = 0,08 \text{ mm}</math></li> <li>○ Core: Wie Druck 12, eine Border zwischen Hull und Core</li> <li>○ Belichtungsreihenfolge: Hull, Ränder Hull, Core, Border zwischen Hull und Core</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>3. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Doppelte Belichtung einer Pulverschicht (nur Volumen) <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 1. Belichtung: Wie Druck 12</li> <li>○ 2. Belichtung: Wie Druck 12, aber mit Fokusverschiebung um 4 mm</li> <li>○ Belichtungsreihenfolge: 1. Belichtung des Volumens, Ränder, 2. Belichtung des Volumens</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>4. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12, aber mit einer geänderten Schichtdicke</li> <li>• <math>s = 60 \text{ }\mu\text{m}</math></li> </ul> </li> <li>5. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12, aber mit einer verkürzten Vektorlänge</li> <li>• Vektorlänge = 2 mm</li> <li>• Überlapp von Vektoren: 0 mm</li> </ul> </li> <li>6. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12, aber mit Verwendung eines Schachbrettmusters anstelle eines Steifenmusters</li> </ul> </li> </ol> <p>Dentalimplantate und Abutments:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	<p>Diverse unterschiedliche Parameter:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul> </li> <li>2. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul> </li> <li>3. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12, aber mit geändertem Abstand der Ränder</li> <li>• Abstand Ränder: 0,1 mm</li> </ul> </li> <li>4. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul> </li> <li>5. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12, aber mit insgesamt 4 Ränder</li> </ul> </li> <li>6. Probe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12, aber mit insgesamt 6 Ränder</li> </ul> </li> </ol> <p>Dentalimplantate und Abutments:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Druck Implantat und Abutment einer Dentalimplantat-Baugruppe</li> </ul>
--	-----------------	--	---	--

Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo+0,05B	Druck 16	<p>Würfelpuben:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• P = 150 W, 200 W, 250 W</li> <li>• v = 1200 mm/s, 1372 mm/s</li> <li>• h = 0,07 mm, 0,1 mm, 0,12 mm, 0,13 mm</li> <li>• s = 30 µm</li> <li>• Scanstrategie: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Streifenmuster</li> <li>○ Anfangswinkel: 0°</li> <li>○ Inkrement: 67°</li> <li>○ Limitation window: 90°</li> </ul> </li> </ul> <p>Dentalimplantat-Baugruppe:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 12</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gefügeanalyse</li> <li>• Druck einer Dentalimplantat-Baugruppe</li> </ul>
Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo+0,05B+0,13Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Druck 17	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 16</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie Druck 16</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gefügeanalyse</li> <li>• Druck einer Dentalimplantat-Baugruppe</li> </ul>

### 2.3.3. Optimierung der LPBF-Prozessparameter

Eine Optimierung der LPBF-Prozessparameter wurde sowohl für konventionelles CP-Titan als auch für die Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo durchgeführt. Ziel war es, einen geeigneten Parametersatz bzw. ein Prozessparameterfenster zu identifizieren, sodass die Porosität im gedruckten Zustand möglichst gering ist. Dafür wurde die Vorgehensweise von Perevoshchikova et al. (129) übernommen, die die LPBF-Prozessparameter einer Nickelbasis-Superlegierung mit Hilfe einer statistischen Versuchsplanung, dem Doehlert-Design (130), optimierten. An FE 1 wurde diese Methode bereits in einer Studienarbeit zum LPBF-Druck von Alloy 939 erfolgreich verwendet (131). Für die in diesem Projekt untersuchten Legierungen wurden mit Hilfe des Doehlert-Designs die drei Prozessparameter Lasergeschwindigkeit, Laserleistung und hatch distance optimiert. Dies erfolgte im Rahmen von Druck 5 (CP-Titan) bzw. Druck 11 (Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo), siehe Tabelle 2. Getrennt von diesen Analysen wurde bei Druck 6 – ohne statistische Versuchsplanung – zusätzlich der Einfluss der Scanstrategie auf die Porosität untersucht, da im Rahmen des Doehlert-Designs die Scanstrategie fest vorgegeben wurde, siehe Abschnitt 2.3.2. Bei CP-Titan wurden die drei Parameter in einem sehr großen Bereich variiert, um zum einen die in der vorhandenen Literatur zum LPBF-Druck von CP-Titan aufgeführten Parameter abzudecken, und um zum anderen eine umfassende Analyse des Parametereinflusses auf die Porosität zu ermöglichen. Bei der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurde zunächst versucht, dasselbe Experiment zu wiederholen (Druck 10, Tabelle 2). Allerdings musste der

Druck von mehreren Proben abgebrochen werden, da es zu einer starken Spritzerbildung oder zu einer Beschädigung der Beschichterlippe während des Druckes durch hervorstehende Bauteilkanten kam. Der untersuchte Prozessparameterraum wurde daher verkleinert und weitere Einstellungen angepasst, siehe Abschnitt 2.3.2, um einen reibungslosen LPBF-Druck zu ermöglichen. Die in diesem Projekt verwendete Doehlert-Matrix ist in Tabelle 3 angegeben und wurde aus Lundstedt et al. (132) übernommen. Grundsätzlich sind beim Doehlert-Design verschiedene Matrizen möglich (133). Insgesamt mussten für die Optimierung pro Legierung dreizehn Proben mit einer unterschiedlichen Kombination der drei Prozessparameter gedruckt werden. Diese Kombinationen sind in Tabelle 3 angegeben. Bei den hinterlegten Werten handelt es sich um „kodierte“ Prozessparameter, die einen Wert von -1 bis 1 annehmen können (134; 129). Es ist daher eine Umrechnung zwischen den experimentellen Werten der drei Variablen Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance und dem jeweils kodierten Wert notwendig, was gemäß den Ausführungen von Ferreira et al. (134) und Dagnac et al. (135) durchgeführt wurde. In Tabelle 3 bzw. beim Doehlert-Design werden die drei Parameter dabei unterschiedlich oft variiert (134). Grundsätzlich sollten Parameter, von denen ein großer Effekt auszugehen ist, öfter variiert werden als andere, weniger relevante Faktoren (134). Da anzunehmen war, dass die Laserleistung einen besonders hohen Einfluss auf die Porosität hat, wurde diese am meisten variiert (sieben Variationen), während bei CP-Titan der Einfluss der Lasergeschwindigkeit durch fünf Variationen und der Einfluss der hatch distance durch drei Variationen untersucht wurde. Aufgrund der erzielten Ergebnisse wurde dies bei Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo umgestellt (hatch distance mit fünf Variationen und Lasergeschwindigkeit mit drei Variationen), wie später noch beschrieben wird.

**Tabelle 3: Doehlert-Matrix, die für die Prozessparameteroptimierung verwendet wurde, mit den kodierten Prozessparametern**

Probe	Parameter 1	Parameter 2	Parameter 3
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0,5	0,866	0
4	0,5	0,2887	0,8165
5	-1	0	0
6	-0,5	-0,866	0
7	-0,5	-0,2887	-0,8165
8	0,5	-0,866	0
9	0,5	-0,2887	-0,8165
10	0	0,5774	-0,8165
11	-0,5	0,866	0
12	-0,5	0,2887	0,8165
13	0	-0,5774	0,8165

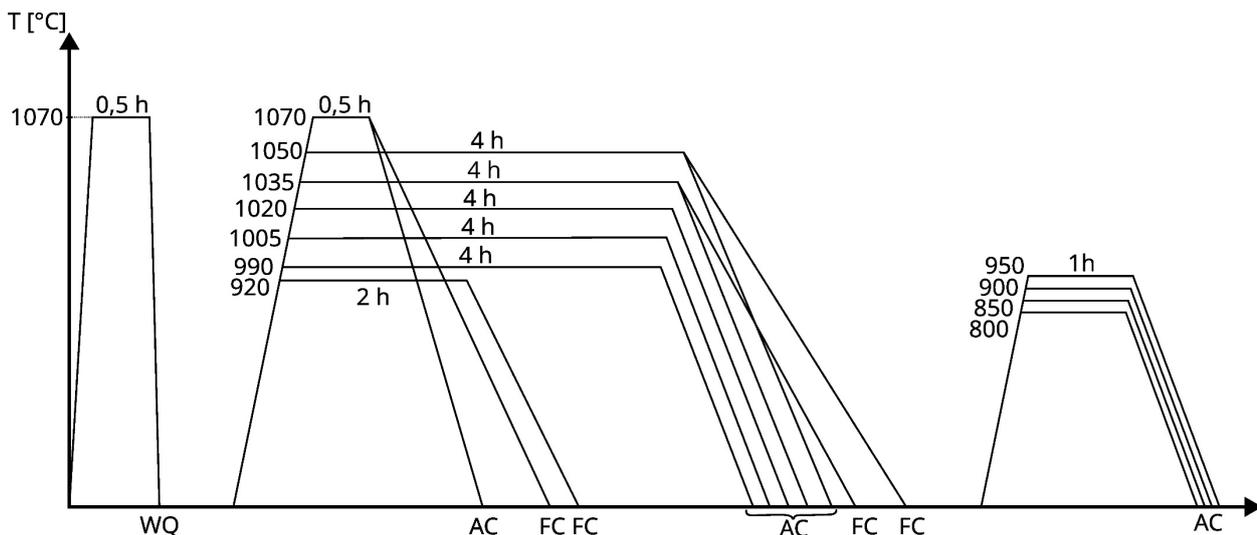
Für jeden Prozessparametersatz wurde ein Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 10 mm (zuzüglich der notwendigen Support-Strukturen zwischen Probe und Substratplatte) auf der LPBF-Anlage, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, gedruckt. Die Porosität im gedruckten Zustand wurde anschließend optisch bestimmt, wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben wird. Zur Ermittlung der *response surface*, d. h. eines funktionalen Zusammenhanges zwischen den drei (kodierten) Prozessparametern und der Porosität im gedruckten Zustand wurde analog zu Pervoshchikova et al. (129) vorgegangen: Es wurde angenommen, dass die Porosität auf Basis der kodierten Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance durch eine quadratische Funktion

mit Kopplungstermen beschrieben werden kann. Die Koeffizienten der Gleichung wurden aus den ermittelten Porositäten anhand einer multiplen linearen Regression (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) berechnet. Anschließend wurde der stationäre Punkt dieser Gleichung gemäß den Ausführungen von García Campaña et al. (133) und Ferreira et al. (134) bestimmt. Obwohl der stationäre Punkt beider Legierungen ein Sattelpunkt und daher kein globales Minimum der Porosität darstellt, wurde die jeweils berechnete Lasergeschwindigkeit, Laserleistung und hatch distance als optimierte Prozessparameter angesehen. Alle mathematischen Berechnungen (Ermittlung der für die Versuche zu verwendenden Prozessparameter auf Basis der Doehlert-Matrix, Regressionsanalyse, Berechnung des stationären Punktes) und die graphische Aufbereitung der Ergebnisse wurden mit MATLAB Version 9.12 (R2022a) und der Statistics and Machine Learning Toolbox, Version 12.3 (R2022a) durchgeführt, wofür ein Skript – unter Nutzung bestehender Funktionen – geschrieben wurde.

Nach der Durchführung der Prozessparameteroptimierung wurden für CP-Titan und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo weitere Druckjobs durchgeführt, um u. a. die ermittelten, optimierten Prozessparameter zu validieren (Druck 8 bzw. 9 und Druck 12 aus Tabelle 2). Für CP-Titan wurde dabei zusätzlich die Scanstrategie in ein rotierendes Streifenmuster verändert. Die Validierung erfolgte analog zur Optimierung über eine optische Auswertung der Porosität im gedruckten Zustand.

## 2.4. Ermittlung eines HIP-Zyklus

Zur Ermittlung einer geeigneten Temperaturführung für ein mögliches heißisostatisches Pressen, dass dem LPBF-Druck nachgestellt wäre, wurden an gegossenem Material der Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo (Material des IGF-Vorgängerprojektes 19708 N, gelieferter Zustand) Wärmebehandlungen mit einem CARBOLITE Luftofen Typ CWF 13/23 durchgeführt. Abbildung 3 zeigt schematisch eine Auswahl der durchgeführten Wärmebehandlungen. Gemäß der Auswertung der erzielten Gefüge liegt die  $\beta$ -Transus Temperatur des Materials dicht an 1050°C oder zwischen 1035 und 1050°C. Die Wärmebehandlungen bestanden aus zwei bis drei Stufen. Die erste Stufe wurde stets bei 1070°C (oberhalb der  $\beta$ -Transus-Temperatur) für 30 min mit anschließender Wasserabschreckung (WQ) durchgeführt, um als Ausgangszustand ein martensitisches Gefüge ähnlich dem LPBF-gedruckten Zustand zu erhalten. Die zweite Wärmebehandlungsstufe diente der Umwandlung oder dem kontrollierten Zerfall des Martensits bei gleichzeitigem Abbau von Eigenspannungen, um die Duktilität bei weiterhin hoher Festigkeit zu erhöhen. Bei der Auswahl einer geeigneten Temperaturführung wurde insbesondere auch darauf geachtet, dass die geringe Textur der LPBF-prozessierten Proben möglichst erhalten bleibt bzw. sich nicht stark verschärft. Neben Luftabkühlungen (AC) wurden zusätzlich Ofenabkühlungen (FC) durchgeführt. Für Letztere wurde eine Abkühlrate von 3 K/min eingestellt, die allerdings nur bis zu einer Temperatur von grob 600°C eingehalten werden kann. Bei tieferen Temperaturen, die für die Gefügeumwandlung allerdings weniger entscheidend sind, kommt es zu einer stetigen Abnahme der Abkühlgeschwindigkeit. Bei allen Wärmebehandlungen der zweiten und dritten Stufe wurde einheitlich eine konstante Aufheizrate von 10 K/min verwendet. Eine aus den Versuchen ermittelte, geeignete Temperaturführung wurde zum Vergleich auf eine mit optimierten Prozessparametern LPBF-gedruckte Probe der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo (Druck 12 der Tabelle 2) übertragen. Mit einer dritten Wärmebehandlungsstufe, die auf das gegossene Material angewendet wurde, wurde eine zusätzliche Wärmebehandlung zur weiteren Erhöhung der Festigkeit durch Bildung von tertiär- $\alpha$ -Phase in  $\beta$ -Phase erarbeitet. Neben Gefügeanalysen erfolgte eine Kontrolle der erzielten Ergebnisse durch Härteprüfungen, siehe Abschnitt 2.7.1, da Zugfestigkeit und Härte



**Abbildung 3: Durchgeführte Wärmebehandlungen (Auswahl) zur Ermittlung der Temperaturführung eines möglichen HIP-Zyklus.**

eine positive Korrelation aufweisen (136). An der wärmebehandelten, LPBF-gedruckten Probe erfolgte zusätzlich eine Texturmessung, siehe Abschnitt 2.6.2.

## 2.5. Metallographische Probenpräparation und Auswertung

### 2.5.1. Auswertung der Porosität

Zur Optimierung der LPBF-Prozessparameter wurde die Porosität im gedruckten Zustand optisch bestimmt. Dazu wurden die LPBF-gedruckten Proben ungefähr mittig in einer Ebene parallel zum Gasstrom und zur Aufbaurichtung mit der IsoMet<sup>®</sup> Low Speed Niedertourensäge von Buehler oder der IsoMet<sup>®</sup> 4000 Präzisionstrennmaschine von Buehler getrennt. Eine Hälfte wurde für die Porenanalyse warm eingebettet, während die andere Hälfte für Phasen- und Texturmessungen verwendet wurde, siehe dazu Abschnitt 2.6. Für die Porenanalyse wurden die Proben in einer SimpliMet<sup>®</sup> 1000 oder 4000 Einbettpresse von Buehler in EpoMet<sup>™</sup> G (Buehler) und QPREP BAKELIT (ATM Qness) Einbettmittel warm eingebettet. Letzteres wurde dabei als Füllmaterial eingesetzt. Der Ablauf der Präparation, bestehend aus Schleifen mit SiC-Schleifpapier in verschiedenen Körnungen und einem anschließenden Polieren, durchgeführt auf einem ATM SAPHIR 550 Schleif- und Poliergerät, ist in Tabelle 4 hinterlegt. Die aufgeführten Präparationsparameter wurden teilweise zusammen mit der Metallographin von FE 1 entwickelt. Die Strategie kann unter Anpassung der Polierzeit in Schritt 9 sowohl für CP-Titan als auch für Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo verwendet werden und wurde zusätzlich zur Gefügeanalyse eingesetzt. Für die Schleifschritte 7 und 8 musste das verwendete SiC-Schleifpapier mit Wachs vorbehandelt werden. Das Polieren wurde mit der MasterPrep<sup>™</sup> Poliersuspension (Buehler) durchgeführt, die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel mit einer Größe von 0,05 µm enthält. Zusätzlich wurde gesättigte Oxalsäure hinzugegeben. Um eine hohe Randschärfe der Poren zu erhalten, sollte grundsätzlich die Polierzeit so gering wie möglich gewählt werden, siehe die nachfolgenden Ausführungen zur Porositätsauswertung. Während der letzten Minute des Polierens wurden die Proben für 1 min mit Leitungswasser gespült, um Reste der Poliersuspension von der Probenoberfläche abzutragen. Anschließend wurden die Proben in Ethanol im Ultraschallbad und zusätzlich mit Seifenwasser gereinigt.

**Tabelle 4: Präparationsstrategie zur Porositätsmessung**

Schritt	Körnung	Kraft [N]	Drehzahl [ $\text{min}^{-1}$ ]		Drehrichtung	Zeit [min:sec]
1	P180	10	Träger	Tisch	Gegenlauf	Min. 00:30
2	P240	10	150	150	Gegenlauf	01:00
3	P320	10	150	150	Gegenlauf	01:30
4	P400	10	150	150	Gegenlauf	02:00
5	P600	10	150	150	Gegenlauf	02:30
6	P800	10	150	150	Gegenlauf	03:00
7	P1200 + Wachs	6	150	150	Gegenlauf	03:30
8	P2500 + Wachs	6	150	150	Gegenlauf	04:00
9	Polieren	7	80	300	Gegenlauf	10:00 – 12:00 + 01:00 H <sub>2</sub> O

Zur Messung der Porosität wurden im polierten Zustand der Proben Schliffbilder mit einem ZEISS Axio Imager.M2m Lichtmikroskop im Hellfeld mit einer Vergrößerung x100 an insgesamt neun Stellen der Schliffoberfläche in einem 3 x 3 Raster aufgenommen. Der Rand der LPBF-Proben und die gedruckten Support-Strukturen wurden dabei nicht berücksichtigt, da die LPBF-Prozessparameter zur Verarbeitung der Ränder separat zu den Volumen-Prozessparametern eingestellt werden können, siehe Abschnitt 2.3.2. Für die Auswertung der Porosität in jedem Schliffbild wurde die Software Fiji (137) verwendet. Poren wurden dabei anhand ihres Grauwertes identifiziert. Für die Bildanalyse wurde der untere Schwellwert dabei stets auf Null gesetzt, während der obere Schwellwert zur Erkennung der Poren für jedes Schliffbild individuell gewählt wurde, so dass die Poren möglichst vollständig und ausschließlich erkannt wurden.

Bei der Auswertung der Schliffbilder können zahlreiche Einflüsse die gemessene Porosität beeinflussen. Zum einen werden kleine, nicht vollständig auspolierte Kratzer oder andere Artefakte der Probenpräparation, wie z. B. durch eine zu lange Polierzeit abgeflachte Porenränder, aufgrund ihres Grauwertes teilweise als Pore identifiziert. Ähnlich wirken sich übrig gebliebene, feine Ethanol-Flecken auf der Probe aus, die u. a. aufgrund der Probenporosität nicht immer gänzlich entfernt oder vermieden werden können. Dies als auch die manuelle Wahl des oberen Schwellwertes führten dazu, dass die Messwerte der Porosität eine gewisse Unsicherheit bzw. einen Fehler aufweisen oder die gemessenen Porositäten einer Probe (Einzelmesswerte der einzelnen Schliffbilder) schwanken. Die Unsicherheit und der Fehler sind nicht zu quantifizieren und können, aufgrund der beschriebenen Faktoren, probenabhängig sein. Insbesondere bei sehr niedriger Probenporosität kann der Fehler z. B. durch auf der Probenoberfläche übrig gebliebene Ethanolflecken vergleichsweise hoch ausfallen. Als Konsequenz dieser Einflüsse sollten die ermittelten Porositäten und abgeleiteten relativen Dichten als ungefähre Werte betrachtet werden. Dennoch werden bei der Auswertung stellenweise zwei Nachkommastellen verwendet, da ansonsten vollständig dichte Proben vorliegen würden.

## 2.5.2. Gefügeanalysen und EDX

Die Probenpräparation zur Gefügeanalyse wurde im Wesentlichen analog zu den Ausführungen in Abschnitt 2.5.1 durchgeführt mit der Ausnahme, dass in Abhängigkeit der Probe bzw. Legierung Anpassungen an der verwendeten Präparationsstrategie vorgenommen werden mussten.

Die kleinen Proben der konventionell erschmolzenen Legierungen wurden für die Analyse mittig in einer Ebene parallel zur ungefähren makroskopischen Erstarrungsrichtung (Richtung von der wassergekühlten Kupferkokille zur Probenspitze) getrennt und eingebettet, um das Gefüge entlang des Erstarrungsverlaufes zu beurteilen. Die Proben der Multi-Track-Versuche, siehe Abschnitt 2.3.1, wurden senkrecht zu den Laserbahnen getrennt. Das Schleifen und Polieren der Proben erfolgten im Wesentlichen nach der in Tabelle 4 beschriebenen Vorgehensweise, jedoch mit Anpassungen hinsichtlich des Polierens, Schritt 9. Diese Anpassungen beliefen sich i.d.R. auf eine Verkürzung oder Verlängerung der Polierzeit. Häufig ist es zusätzlich sinnvoll, ein Polieren und Ätzen mehrfach durchzuführen, um Präparationsartefakte schrittweise zu reduzieren. Dies wurde beispielsweise bei den untersuchten LPBF-Proben aus CP-Titan durchgeführt. Bei den LPBF-Proben der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurde ein gut sichtbares Gefüge erzielt, wenn nach Schritt 9 aus Tabelle 4 zunächst ein Zwischenätzen erfolgt, gefolgt von einem Vibrationspolieren (Qpol Vibro Vibrationspoliergerät von QATM) für 12 h mit der Eposil M-11 Poliersuspension von ATM Qness (SiO<sub>2</sub>-Partikel) und einem anschließenden, finalen Ätzen. Als Ätzmedium wurde bei allen Proben eine Säure bestehend aus 86 ml H<sub>2</sub>O, 12 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4,5 ml HNO<sub>3</sub> und 5 ml HF verwendet. Die Ätzzeit musste analog zum Polieren je nach Legierung bzw. Probe gewählt werden und belief sich auf eine Zeit von 10 – 20 s.

Zur Aufnahme von Hellfeld-Gefügebildern wurden ein ZEISS Axio Imager.M2m und Olympus BX51M Lichtmikroskop verwendet. Letzteres wurde insbesondere eingesetzt, um Panorama-Aufnahmen von Schliffoberflächen im polierten oder geätzten Zustand zu erstellen. Diese Panorama-Aufnahmen bestanden aus einzelnen Aufnahmen mit einer Vergrößerung von x50 oder x100, die automatisch durch die Software Stream Motion, Version 1.7, aufgenommen und zu einem großen Bild verknüpft wurden. Zusätzlich wurden an polierten Proben (Panorama-)Aufnahmen mit polarisiertem Licht aufgenommen, da sich aufgrund der optischen Anisotropie der  $\alpha$ -Phase von Titan aus den Bildern qualitative Rückschlüsse auf die Textur ziehen lassen (4). Zur Aufnahme von hochauflösenden Gefügebildern im polierten oder geätzten Zustand wurde zusätzlich ein TM3000 Desktop-REM (Hitachi) mit BSE-Detektor und 15 kV Beschleunigungsspannung oder LEO 1550 FE-SEM mit SE-Detektor (Everhart-Thornley- oder Inlens-Detektor) mit 5 kV Beschleunigungsspannung verwendet.

Zur Untersuchung der globalen oder lokalen chemischen Zusammensetzung von erschmolzenen Legierungen bzw. Proben wurden EDX-Analysen mit dem TM3000 Desktop-REM durchgeführt, was für diese Zwecke mit einem QUANTAX 70 EDS-System von Bruker Nano ausgerüstet ist. Die Messzeit belief sich i.d.R. auf 10 min. Auf diese Weise wurde u. a. überprüft, ob bei den erschmolzenen Legierungen der gewünschte Gehalt der zugegebenen Legierungselemente erzielt wurde. Herstellerangaben über Genauigkeiten und Nachweisgrenzen bei der quantitativen Analyse liegen für das System nicht vor. In der Literatur wird eine Genauigkeit von 2 – 5% angegeben, ausgenommen „leichte“ Elemente, die eine schlechtere Genauigkeit aufweisen sollen (138). Die Nachweisempfindlichkeit soll ab Elementen mit der Ordnungszahl 10 (Neon) 0,1% betragen und für „leichte“ Elemente höher ausfallen (138). Aus praktischer Erfahrung mit der Verwendung des Gerätes lässt sich eine typische Genauigkeit der ermittelten Massengehalte auf ca.  $\pm 0,3 - 0,5\%$  bei Elementen grob ab der Ordnungszahl 13 (Aluminium) beziffern. Aufgrund der Nachweisgrenze von ca. 0,1% ließ sich die chemische Zusammensetzung von manchen erschmolzenen Legierungen quantitativ nicht überprüfen, siehe Abschnitt 2.2.

## 2.6. Röntgenbeugung

### 2.6.1. Phasenanalysen

Phasenanalysen erfolgten mit einem GE XRD 3003 PTS Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie und einer Röntgenröhre mit Cu-Anode, die mit einer Spannung und Stromstärke von 40 kV bzw. 40 mA betrieben wurde. Untersucht wurden Schliche der erschmolzenen Legierungen und LPBF-gedruckten Proben im i.d.R. eingebetteten und polierten oder geätzten Zustand. Die Ausrichtung der erschmolzenen und gedruckten Proben war untereinander bei jeder Messung identisch. Der Großteil der Phasenanalysen wurde mit dem Strichfokus der Röntgenröhre durchgeführt. Lediglich vereinzelt wurde der Punktfokus, siehe Abschnitt 2.6.2, verwendet. Messungen im Strichfokus erfolgten mit einem einheitlichen Strahlengang (Cu-Anode / Nickel-Filter / 3 mm Blende / Soller-Blende / 2 mm Blende / Probe / 2 mm Blende / Soller-Blende / 0,5 mm Detektorblende / Szintillationszähler) und identischen Messparametern (Winkelbereich  $2\Theta$  von  $34 - 80^\circ$ , Schrittweite:  $0,005^\circ$  und 4s Integrationszeit). Die Messungen im Punktfokus wurden ebenfalls mit einheitlichem Strahlengang (Cu-Anode / Ni-Filter / 1 mm Punktkollimator / Probe / 6 mm Blende / 2 mm Blende / Szintillationszähler), aber unterschiedlichen Messparametern (z. B. Kippung einer Probe oder Anpassung des gemessenen Winkelbereiches) durchgeführt. Ausgewertet wurden die Diffraktogramme mit der PDF2-Datenbank von 2005 in Kombination mit der CMPR-Software (139). Neben der Identifikation der in den Proben bzw. Legierungen enthaltenen Phasen wurden LPBF-gedruckte Proben zusätzlich qualitativ auf das Vorhandensein einer Textur untersucht. Dazu wurden die Intensitätsverhältnisse von gemessenen Peaks der  $\alpha$ -Phase mit denen einer texturfreien Probe der PDF2-Datenbank verglichen. Eine für diesen Vergleich notwendige Untergrundkorrektur der gemessenen Diffraktogramme erfolgte mit der Software OriginPro, Version 2023.

### 2.6.2. Texturmessungen

An LPBF-gedruckten Proben wurden zusätzlich Texturmessungen mittels Röntgenbeugung mit dem GE XRD 3003 PTS Diffraktometer und dem Punktfokus der Röntgenröhre (Cu-Anode, Spannung und Stromstärke von 40 kV bzw. 40 mA) durchgeführt. Die Proben wurden dazu nach dem Trennen, siehe Abschnitt 2.5, mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von P2500 auf einem MetaServ® 250 Schleifgerät per Hand angeschliffen. Bei Proben des gedruckten Zustandes wurden Polfiguren der  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{0002\}$  und  $\{10\bar{1}1\}$  Netzebenenscharen ausgewertet, während bei der wärmebehandelten Probe der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, aufgrund des ausgeprägten Peaks der  $\beta$ -Phase, lediglich die  $\{10\bar{1}0\}$  und  $\{10\bar{1}1\}$  Netzebenenscharen analysiert werden konnten. Da der Beugungswinkel während der Texturmessungen konstant gehalten wird und daher vorab festgelegt werden muss, wurde zunächst der Peaksschwerpunkt der drei Netzebenenscharen über ein Beugungsdiffraktogramm ( $\Theta$ - $2\Theta$ -Messung) mit einem gemessenen Beugungswinkelbereich von  $32 - 44^\circ$ , einer Schrittweite von  $0,01^\circ$  und einer Integrationszeit von 5 s ermittelt. Der Kipp- und Drehwinkel der Proben wurden dazu auf  $0^\circ$  festgelegt. Der Strahlengang während der Messung war zu dem der Texturmessungen identisch (Cu-Anode / Ni-Filter / 1 mm Punktkollimator / Probe / 6 mm Blende / 6 mm Blende / Szintillationszähler). Die Polfiguren wurden bis zu einem Kippwinkel von ca.  $70^\circ$  gemessen und bestanden aus flächengleichen Segmenten. Mit Ausnahme der Texturmessungen an den Proben von Druck 6, siehe Tabelle 2, wurden besonders feine Segmente verwendet. Zur Intensitätsmessung wurde eine integrale Methode (Messung

entlang eines Segmentes des  $\beta$ -Winkels) mit einer Integrationszeit von 5 s verwendet. Zusätzlich erfolgte eine Untergrundkorrektur der Polfiguren durch integrale Intensitätsmessung für 180 s bei einem Beugungswinkel von  $32,5^\circ$  bzw.  $43^\circ$  für die  $\{10\bar{1}0\}$ - bzw.  $\{10\bar{1}1\}$ -Ebenenschar. Für die  $\{0002\}$ -Polfigur erfolgte die Untergrundkorrektur beim arithmetischen Mittelwert der Schwerpunkte der  $\{10\bar{1}0\}$ - und  $\{0002\}$ -Ebenen. Die Untergrundkorrektur der Polfiguren erfolgte mit der Software RayfleX, Programm ANALYZE, Version 2.363. Bei der Korrektur entstehende negative Intensitäten wurden von der Software während des Exports der korrigierten Daten als positive Intensitäten exportiert, sodass dadurch in einzelnen Polfiguren in Bereichen mit niedrigen gemessenen Intensitäten ein künstliches Untergrundrauschen erzeugt worden ist. Eine experimentelle oder rechnerische Defokussierungs- und Absorptionskorrektur konnte nicht durchgeführt werden.

Die graphische Darstellung und weitere Auswertung der experimentellen Polfiguren erfolgten mit der Software MATLAB® R2022a und der MTEX Toolbox (140), Version 5.1.1. Zur quantitativen Auswertung der Texturschärfe wurde mit Hilfe der Toolbox aus den drei bzw. zwei experimentell bestimmten Polfiguren einer Probe die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) und für diese anschließend der Texturindex nach Bunge (141; 142) berechnet. Bei jeder ODF-Berechnung wurden 1000 Iterationen und eine Auflösung der Ansatzfunktionen von  $1,5^\circ$  verwendet. Die bei jeder Probe bzw. Berechnung zu verwendende Halbwertsbreite der Ansatzfunktionen wurde bestimmt, indem unter Verwendung verschiedener Halbwertsbreiten bei konstanter Auflösung ( $1,5^\circ$ ) und Anzahl an Iterationen (100) mehrere ODFs berechnet und hinsichtlich der quantitativen Berechnungsfehler und des Texturindex ausgewertet wurden. Grund für diese Vorgehensweise ist, dass bei falscher Wahl der für die ODF-Berechnung festzulegenden Parameter, darunter z. B. eine zu kleine oder hohe Halbwertsbreite der Ansatzfunktionen, die ODF fehlerhaft sein kann (Verschärfung bzw. Glättung der ODF) (143), sodass der berechnete Texturindex die tatsächliche Texturschärfe nicht widerspiegelt.

Bei der Beurteilung der Polfiguren und berechneten Texturindizes sind zahlreiche Einflüsse zu berücksichtigen, darunter u. a. folgende Faktoren: (1) Aufgrund der fehlenden Defokussierungskorrektur fallen bei hohen Kippwinkeln gemessene Intensitäten und damit Belegungsdichten der Polfiguren zu niedrig aus (144). (2) Im gedruckten Zustand weisen alle Proben deutliche Eigenstressspannungen auf, die zu einer u. a. vom Kippwinkel der Probe abhängigen Verschiebung des Peakschwerpunktes führen, wie experimentell anhand von Vorabmessungen ermittelt werden konnte. Für Kipp- und Drehwinkel ungleich Null wurden daher teilweise die Intensitäten von Peakflanken gemessen, die gegenüber dem Peakmaximum zu niedrig ausfallen. (3) Aufgrund der elliptischen Verzerrung des kreisförmigen Brennflecks auf der Probenoberfläche durch Messung von Netzebenenscharen mit kleinen Beugungswinkeln (notwendig, um eine hohe Intensität der gebeugten Strahlung zu erzielen) sind bei Vorliegen von kolumnaren ehemaligen  $\beta$ -Körnern die zur gebeugten Strahlung „beitragenden“<sup>2</sup> ehemaligen  $\beta$ -Körner – bei kleinen Kippwinkeln – vom Drehwinkel der Probe abhängig. Bei einem Drehwinkel von  $90^\circ$  und  $270^\circ$  erfolgt die elliptische Verzerrung entlang der kolumnaren Ausrichtung, sodass die Röntgenstrahlung u. U. nur wenige ehemalige  $\beta$ -Körner erfasst. Diese Körner können eine unterschiedliche kristallographische Orientierung aufweisen, laut Simonelli et al. (145) bilden sich bei der martensitischen Umwandlung typischerweise allerdings nur ca. die Hälfte der 12 möglichen kristallographischen Orientierungen (Burgers-Beziehung) der  $\alpha$ -Phase in einem  $\beta$ -Korn aus. Insbesondere bei großen ehemaligen  $\beta$ -

---

<sup>2</sup> Bei Texturmessungen ergibt sich der Einfluss der ehemaligen  $\beta$ -Körner bzw. deren Orientierung indirekt, da bei der martensitischen Umwandlung die Burgers-Beziehung zwischen der  $\beta$ - und  $\alpha$ -Phase eingehalten wird (4).

Körnern kann es daher möglich sein, dass (a) in Abhängigkeit des Drehwinkels der Probe nur wenige Martensitplatten (aufgrund ihrer kristallographischen Orientierung) konstruktiv zur Beugung beitragen (unzureichende Messstatistik) und dass (b) die Polfigur aufgrund der Drehwinkelabhängigkeit in sich inkonsistent ist. (4) Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist insbesondere bei kleinen Beugungswinkeln und hohen Kippwinkeln gering (144). Weitere, allgemeine Einflüsse auf die Ergebnisse von Texturmessungen z. B. in Hinblick auf die Messstatistik beschreiben Spieß et al. (144). Durch die beschriebenen Faktoren hat sich bei den durchgeführten Texturmessungen gezeigt, dass anzunehmen ist, dass eine gemessene Polfigur nur für die gemessene Schlieffebene bzw. für das durch die Röntgenstrahlung analysierte Probenvolumen gültig ist. Durch eine potentielle Mittelung der Texturschärfe einzelner Probenvolumina über die Gesamtprobe fällt die Texturschärfe der Gesamtprobe daher möglicherweise geringer aus.

### **2.6.3. Eigenspannungsmessungen**

Für die Analyse der Eigenspannungen wurde ein Röntgendiffraktometer (XRD) der Firma Bruker, Modell D8 advanced, eingesetzt. Die Berechnung der Eigenspannungen erfolgte mittels der  $\omega$ -Methode, die auf der  $\sin^2\psi$ -Methode basiert. Durch das Kippen der Probe und die Messung eines Reflexes unter verschiedenen  $\omega$ -Winkeln wurde eine Reflexverschiebung erfasst, die unterschiedlichen Gitterdehnungen entspricht. Die Spannungen wurden aus den Gitterdehnungen berechnet. Aufgrund der fehlenden Eulerwiege, die üblicherweise für Eigenspannungsmessungen verwendet wird ( $\sin^2\psi$ -Methode mit Verkippung senkrecht zum Strahlengang), erfolgte die Messung über einen  $\omega$ -Scan. Dabei wurde die Probe in Richtung des Strahlengangs gekippt. Zur Auswertung der Spannungen kam die Software Leptos V7 von Bruker zum Einsatz. Um eine Spannungsanisotropie zu identifizieren, wurden die Proben unter verschiedenen  $\Phi$ -Winkeln, also in unterschiedlichen Positionen zur Ebene, gemessen. Um eine fundierte Aussage über anisotrope Spannungszustände zu treffen, wurden mindestens drei  $\Phi$ -Winkel bzw. -Richtungen gemessen und miteinander verglichen.

## **2.7. Ermittlung mechanischer Eigenschaften**

### **2.7.1. Härteprüfungen**

Zur ersten Einschätzung der mechanischen Eigenschaften der erschmolzenen, LPBF-gedruckten oder wärmebehandelten Proben wurden an metallographischen Schliften im eingebetteten und polierten oder geätzten Zustand, siehe Abschnitt 2.4, Härteprüfungen nach Vickers in Anlehnung an DIN EN ISO 6507-1:2018-07 (146) durchgeführt. Verwendet wurde dazu ein automatisches Härteprüfsystem LECO® AMH43, bestehend aus einem LECO® LV100AT Vickers-Härteprüfer und der Amh43 Software in Version 1.96. Wenn nicht anders angegeben, wurden auf jeder Probe fünf Eindrücke in einer Linie gesetzt und mit Hilfe der Software und einem Objektiv mit einer Vergrößerung von x20 ausgewertet. Im Falle der Schriffe der erschmolzenen Legierungen wurden die Härteeindrücke i.d.R. ungefähr mittig entlang der makroskopischen Erstarrungsrichtung (Richtung von der wassergekühlten Kupferkokille zur Probenspitze) und im Falle der LPBF-gedruckten Proben mittig entlang der Aufbaurichtung gesetzt, um erstarrungs- bzw. prozessbedingte Härteunterschiede in diesen Richtungen ermitteln zu können. Bei allen Härteprüfungen wurde eine Prüfkraft von HV10 mit einer Haltezeit von 13 s oder 15 s verwendet. Die typische Genauigkeit des Verfahrens beträgt ca. 3%.

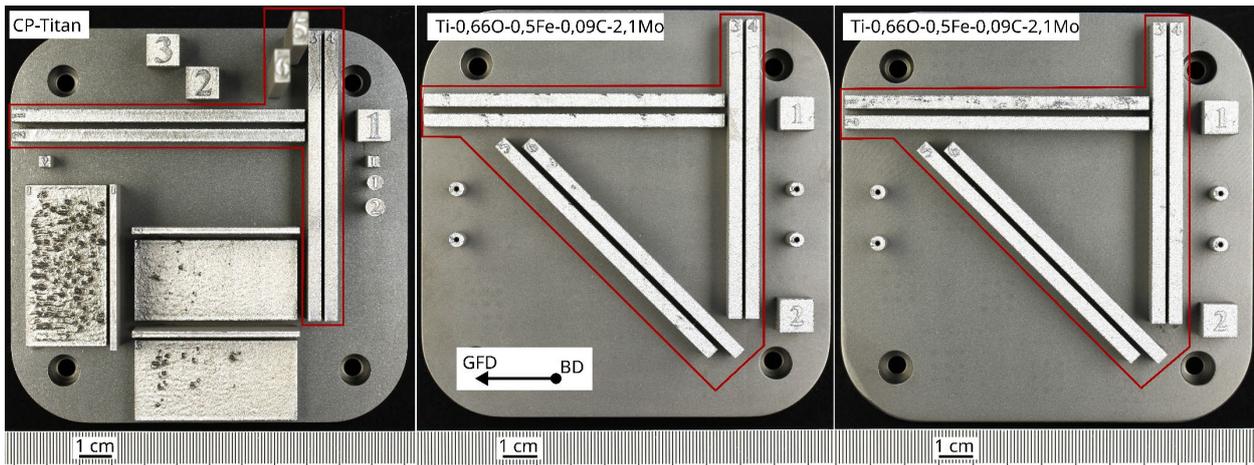
## 2.7.2. Zugversuche

In verschiedenen Versuchen auf der LPBF-Anlage wurden Zugproben oder Zugprobenrohlinge gedruckt, um die mechanischen Eigenschaften und eine mögliche Anisotropie von LPBF-gedrucktem CP-Titan oder Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo zu untersuchen. Aufgrund unzureichender Volume- oder Rand-Prozessparameter konnten nicht alle Zugproben(rohlinge) gedruckt werden oder sind für die Untersuchung der Legierungseigenschaften von Relevanz. Von Bedeutung sind insbesondere die mit optimierten Volumen-Prozessparametern gedruckten Zugprobenrohlinge beider Legierungen (Druck 9, 13 und 14 aus Tabelle 2), die daher detailliert ausgewertet wurden. Abbildung 4 zeigt Makro-Aufnahmen der auf die Substratplatte gedruckten Zugprobenrohlinge der drei Drucke (einschließlich anderer Proben) und deren Orientierung relativ zur Richtung des Gasstromes (GFD) und Aufbaurichtung (BD). Wie zu erkennen ist, konnten beim 13. Druck (mittleres Bild) die Zugprobenrohlinge 1 und 2 nicht vollständig gedruckt und daher nicht geprüft werden. Beim 14. Druck konnte Zugprobenrohling 4 zwar vollständig gedruckt werden, versagte allerdings im späteren Verlauf durch einen Riss. Aufgrund der hohen Länge der stehend gedruckten CP-Titan Zugprobenrohlinge (linkes Teilbild) kam es während des Druckes durch fehlendes bzw. zu siebendes Pulver zu drei Stillständen der Anlage mit einer Stillstandszeit von bis zu ca. 4:45 h. Ein signifikanter Einfluss der langen Stillstands- oder Fertigungszeit auf das Gefüge durch die Substratplattenheizung kann jedoch ausgeschlossen werden, wie in Abschnitt 3.4.1 anhand von Gefügeanalysen noch dargelegt wird.

Aus den gedruckten Rohlingen wurden Flachzugproben nach DIN EN ISO 6892-1:2017-02 (147) gefräst. Die CP-Titan Proben wurden im gedruckten Zustand untersucht, während die Proben aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo vor der Probenfertigung bei 700°C für 90 min mit Ofenabkühlung unter Argon spannungsarmgeglüht wurden. Während des Fräsens kam es bei allen Proben zu einer Verformung durch Eigenspannungen, die durch den LPBF-Prozess im Material entstanden sind, vergleiche mit Abschnitt 1.2, und trotz des Spannungsarmglühens nicht vollständig abgebaut werden konnten. Aufgrund dessen mussten die Rohlinge während der Fertigung plastisch verformt werden, was zu einer Kaltverfestigung und damit zu einer Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften geführt haben könnte. Zum Vergleich wurde zusätzlich aus konventionellem Stabmaterial mit der chemischen Zusammensetzung Ti-0,14O-0,09Fe-0,01C insgesamt vier Rundzugproben nach DIN 50125:2016-12 (148), Form B 5 x 25, gefertigt. Die chemische Zusammensetzung des Stabmaterials erfüllt den CP-Ti Grade 1 nach ASTM F67 (3).

Zugversuche wurden nach DIN EN ISO 6892-1:2017-02 (147), Verfahren B, mit einer Universalprüfmaschine (200 kN), bestehend aus einem SCHENCK-TREBEL Prüfrahmen und einer Zwick-Roell ZMART.PRO Steuerung, bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Auswertung der Messdaten und Berechnung der mechanischen Eigenschaften wurde die Software testXpert® II, Version 3.0, oder testXpert® III, Version 1.51, verwendet. Die Versuche erfolgten einheitlich mit einer Vorspannung von 5 MPa, einer Spannungsgeschwindigkeit von 10 MPa/s (elastischer Bereich) und einer Prüfgeschwindigkeit von 0,006 1/s. Zur genaueren Bestimmung des E-Moduls und damit der Dehngrenze, die definiert wurde als Spannung bei einer plastischen Verformung von 0,2%, wurde bei den Zugversuchen der CP-Titan Proben eine Hystereseschleife gefahren. Aufgrund eines vorzeitigen Versagens der aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckten Proben konnte dieses Verfahren bei dieser Legierung nicht verwendet werden.

Zur Charakterisierung des Versagensmechanismus wurden an ausgewählten Zugproben der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo Bruchflächenanalysen durchgeführt. Aufnahmen der



**Abbildung 4: Makro-Aufnahmen der aus CP-Titan und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo auf die Substratplatte gedruckten Zugprobenrohlinge (rot umrahmt). Das mittlere bzw. rechte Bild zeigt den 13. bzw. 14. Druck. Eingezeichnet ist zusätzlich die Richtung des Gasstromes (GFD) und der Aufbaurichtung (BD).**

Bruchfläche wurden dafür mit einem LEO 1550 FE-SEM unter Verwendung eines SE-Detektors (Everhart-Thornley-Detektor) und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV angefertigt.

## 2.8. Oberflächentechnik

### 2.8.1. Strahlen

Die Proben, die in diesem Projekt verwendet wurden, unterzogen sich einem Strahlprozess mithilfe der Injektorstrahlanlage TR 60 von "SIGG Strahltechnik". Als Strahlmittel kamen sphärische Glasperlen von "Lortz" (Qualitätsstufe 1) und kantiger Edelkorund von "SIGG Strahltechnik" zum Einsatz. Die Glasperlen haben laut Herstellerangaben einen Partikeldurchmesser von 90-150  $\mu\text{m}$  und bestehen hauptsächlich aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ , 70-75 %), Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ , 12-15 %) und Calciumoxid ( $\text{CaO}$ , 7-12 %), sowie geringen Anteilen von Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ , max. 5 %), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , max. 2,5 %) und Kaliumoxid ( $\text{K}_2\text{O}$ , max. 1,5 %). Der weiße, kantige Edelkorund hat laut Herstellerangabe eine Korngröße von 63-106  $\mu\text{m}$  und besteht zu 99,9 % aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die Proben werden mit einem Druck von 3 bar für mindestens 30 Sekunden pro Seite gestrahlt.

Da die Strahlanlage von mehreren Mitarbeitern des Dechema-Forschungsinstituts genutzt wird und das Strahlmittel mehrfach verwendet wird, besteht die Möglichkeit, dass Verunreinigungen von unterschiedlichen Materialien an den gestrahlten Proben haften bleiben. Jeder Strahlvorgang sowie eventuelle Verunreinigungen werden sorgfältig dokumentiert und können nachverfolgt werden. Um Kontaminationen und Verunreinigungen zu entfernen, durchlaufen alle Proben nach dem Strahlen zunächst eine Reinigung mit Druckluft, dann eine Reinigung in Ethanol und abschließend ein fünfminütiges Ultraschallbad. Bei starker Verschmutzung werden diese Reinigungsschritte wiederholt.

### 2.8.2. Plasmaelektrolytisches Polieren

Die Proben wurden mithilfe der Hochspannungs-AC/DC-Stromquelle "IT7809-350-90" von ITECH plasmaelektrolytisch poliert. In diesem Prozess fungierte die zu polierende Probe als Anode,

während ein platinisiertes Netz als Kathode geschaltet wurde. Die Versuche wurden unter Verwendung einer Spannung im Bereich von 250-350 V und einer sich einstellenden Stromdichte von etwa  $0,05 \text{ A/cm}^2$  durchgeführt. Als Elektrolyt kam eine niedrigkonzentrierte, wässrige Salzlösung zum Einsatz, die Natriumfluorid (NaF, 1-5 %) und Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1-5 %) bei einer Temperatur von 85-95 °C enthielt. Die Temperatur wurde durch eine Magnetrührer-Heizplatte mit Temperaturfühler geregelt, während der Elektrolyt konstant gerührt wurde. Eine Versuchszelle in Form eines 1-Liter-Becherglases wurde verwendet. Die Versuchsdauer variierte zwischen 60 Sekunden und 15 Minuten. Zur Bestimmung eines optimierten Parametersatzes wurde die statistische Versuchsplan Software „Design-Expert 13“ verwendet.

### **2.8.3. Plasmaelektrolytische Oxidation**

Für die Beschichtung der Proben wurde die plasmaelektrolytische Oxidation (PEO) unter Verwendung der Hochspannungs-AC/DC-Energiequelle "IT7809-350-90" von ITECH durchgeführt. Der Versuchsaufbau des Experiments ähnelt dem des PEP-Versuchs. Dabei wurde die zu beschichtende Probe als Anode geschaltet, während ein platinisiertes Gitter als Kathode diente. Die Temperatur des Elektrolyten (20 °C) wurde durch einen Durchflusskühler eingestellt. Der Elektrolyt bestand aus einer wässrigen und sauren Lösung (0,1 M Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 75 %ig) und 0,01 M Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 75 %ig)). Diese Lösung wurde kontinuierlich während des Versuchs mithilfe eines Rührfisches und eines Magnetrührers durchmischt. Das Hauptziel bestand darin, Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ )-Schichten auf der Oberfläche der Proben abzuscheiden. Für die Erstellung von Schliffbildern beschichteter Proben wurden diese zunächst dünn mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) vergoldet (4 nm) und anschließend elektrolytisch vernickelt. Dieser Schichtaufbau diente dem Schutz der Beschichtung während der weiteren metallographischen Präparation.

## **2.9. Korrosionstests**

### **2.9.1. Potentiodynamische Polarisation**

Für potentiodynamische Polarisationsmessungen wurden vier Korrosions-Messzellen mit einem konventionellen Aufbau, bestehend aus drei Elektroden (Arbeits-, Referenz- und Gegen-Elektrode), entwickelt und in der hauseigenen Werkstatt des Dechema-Forschungsinstituts hergestellt. Die Messungen erfolgen bei einer Temperatur von 37 °C (Körpertemperatur) in einer geschlossenen Haube mit Heizlüftung und unter konstantem Umrühren (400 rpm). Als Elektrolyt diente simulierte Körperflüssigkeit (Hanks' Solution, „Hanks' Balanced Salts – Without sodium bicarbonate, powder, suitable for cell cultures“) von der Firma „Sigma Aldrich“. Hierzu wird das Pulver mit 1 L VE-H<sub>2</sub>O vermischt und bis zur völligen Lösung durchgerührt. Für jeden Versuch werden etwa 200 ml Elektrolyt verwendet. Die Proben werden gegen die Zellöffnung gedrückt (die dem Elektrolyten eine Oberfläche von  $0,28 \text{ cm}^2$  bietet) und mit einer Messingschraube als Arbeitselektrode (WE) verbunden. Die Referenzelektrode (RE,  $\text{Hg}/\text{HgCl}$  +245 mV oder  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  +200 mV) und die Gegenelektrode (AE, Platin  $3\text{-}5 \text{ cm}^2$ ) wurden ebenso wie die WE an den OrigaFlex-Potentiostaten angeschlossen. Die Auswertung der Messwerte erfolgte mithilfe der OrigaMaster5-Software. Jede Testsequenz bestand aus einer Messung des Leerlaufpotentials (OCP) für mindestens 20 Stunden, gefolgt von einer potentiodynamischen Polarisation von -200 mV bis +3500 mV gegen das OCP.

## 2.9.2. Tribokorrosion

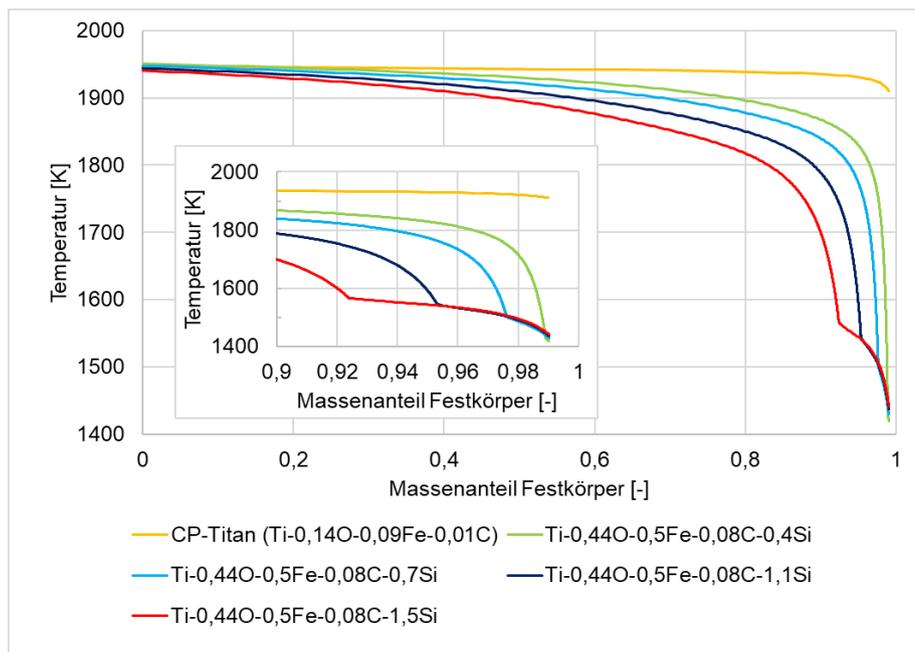
Die Tribokorrosionsversuche wurden, analog zu den Polarisationsversuchen, unter Verwendung von Hanks'-Solution bei 37 °C in einer selbst konstruierten Zelle mit einem Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Die exponierte Probenoberfläche (WE) betrug 3,5 cm<sup>2</sup>. Die Temperatur wurde mittels eines Durchflusssystems geregelt, das mit einem Thermostat (Lauda ECO E4 Gold) verbunden war. Die Elektroden wurden an einen OrigaFlex-Potentiostat angeschlossen, und die Messwerte wurden mit der OrigaMaster5-Software ausgewertet. Mit diesem Aufbau wurden Messungen des Leerlaufpotentials (OCP, mindestens 20 Stunden) und des Polarisationswiderstandes (-20 mV bis +20 mV gegen OCP) durchgeführt. Tribometrische Prüfungen erfolgten mithilfe des Tribometers TRB (T-16-0148) von Nanovea mit einem Pin-on-Disc-Aufbau. Dabei wurde eine Verschleißspur von 5 mm (Querreibung) erzeugt, indem eine Aluminiumoxidkugel (Ø 6 mm) bei einer Frequenz von 1 Hz über eine Gleitstrecke von 40 m abgerieben wurde.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Simulationen

#### 3.1.1. Silizium-haltige Legierungen

Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse der Erstarrungs-Simulationen nach Scheil für die Silizium-haltigen Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-(0,4/0,7/1,1/1,5)Si. Zusätzlich ist zum Vergleich die Erstarrung von CP-Titan Grade 1 angegeben. Abgesehen vom fehlenden Gold-Gehalt (Gold ist nicht Teil der für die Simulation verwendeten Datenbank) der Silizium-haltigen Legierungen entsprechen die simulierten chemischen Zusammensetzungen den (Soll-)Zusammensetzungen der in kleinen Mengen erschmolzenen Proben (Legierungen 1 und 3 – 6 aus Tabelle 1). Gemäß den Ergebnissen soll unter den Annahmen der Scheil-Simulationen bei allen Silizium-haltigen Legierungen zum Ende der Erstarrung Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> an der fest-flüssig-Phasengrenze stabil sein. Der Beginn der möglichen Bildung von Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> zeigt sich am Abflachen der in Abbildung 5 dargestellten Kurven ab einem Massenanteil des Festkörpers von ca. 92% (1,5% Silizium) bis 99% (0,4% Silizium). Bei den Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,7Si soll während der Erstarrung in einem Temperaturintervall von ca. 1783 – 1691 K (0,4% Silizium) bzw. 1701 – 1692 K (0,7% Silizium) zusätzlich eine Phase (Ti,Fe,Si)<sub>1</sub>(C,O)<sub>1</sub> mit kubisch-flächenzentriertem Gitter an der fest-flüssig-Phasengrenze stabil sein. Den Simulationen nach soll die Phase lediglich Titan- und Kohlenstoffatome mit einem von der Temperatur abhängigen Kohlenstoffgehalt von ca. 34 - 35 at% enthalten. In Übereinstimmung mit dem binären Ti-C-Phasendiagramm wird es sich daher um die Phase TiC handeln, die einen Kohlenstoffgehalt von ca. 32 – 49 at% aufweisen kann (149). In der im Vorgängerprojekt umfassend untersuchten Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au konnten jedoch in keinem der untersuchten Werkstoffzustände Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>- oder TiC-Ausscheidungen nachgewiesen werden (1). Es ist daher offen, ob die Bildung dieser Phasen in dieser Legierung bei der Erstarrung tatsächlich stattfinden kann und die Simulationsergebnisse damit qualitativ richtig sind. Des Weiteren zeigt Abbildung 5 erwartungsgemäß ein sehr kleines Erstarrungsintervall für CP-Titan (ca. 36 K). Bei der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si ist das Erstarrungsintervall erheblich erhöht, soll allerdings mit steigendem Si-Gehalt von ca. 532 K auf ca. 499 K geringfügig sinken. Darüber hinaus ist erkennbar, dass die Silizium-



**Abbildung 5: Ergebnis der Scheil-Simulationen für verschiedene Silizium-haltige Legierungen und CP-Titan**

haltigen Legierungen gegenüber CP-Titan einen deutlich höheren *growth restriction factor*,  $Q$ , aufweisen sollten (schnellerer Abfall der Temperatur für einen Festkörperanteil nahe Null) und sich eine konstitutionell unterkühlte Zone vor der Erstarrungsfront daher deutlich schneller bilden sollte. Dies wird in Abschnitt 3.1.3 noch ausführlicher beschrieben.

Die Simulationen der im Gleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen stabilen Phasen zeigen erwartungsgemäß, dass mit ansteigendem Silizium-Gehalt in den Legierungen die  $Ti_5Si_3$ -Solvustemperatur und die Menge an  $Ti_5Si_3$  höher ausfallen sollen:  $Ti_5Si_3$ -Solvus soll von ca. 1201 K bei Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si auf ca. 1509 K bei Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si ansteigen. Bei letzterer Legierung soll dabei ein hoher  $Ti_5Si_3$ -Anteil im Gefüge von bis zu ca. 6 Gew.-% möglich sein. Allerdings fallen die simulierten Solidustemperaturen höher als die  $Ti_5Si_3$ -Solvustemperaturen aus, sodass  $Ti_5Si_3$  im Gleichgewichtszustand nicht zusammen mit Schmelze stabil sein soll. Des Weiteren ist mit Ausnahme von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si die ermittelte  $\beta$ -Transus-Temperatur stets niedriger als die  $Ti_5Si_3$ -Solvustemperatur.

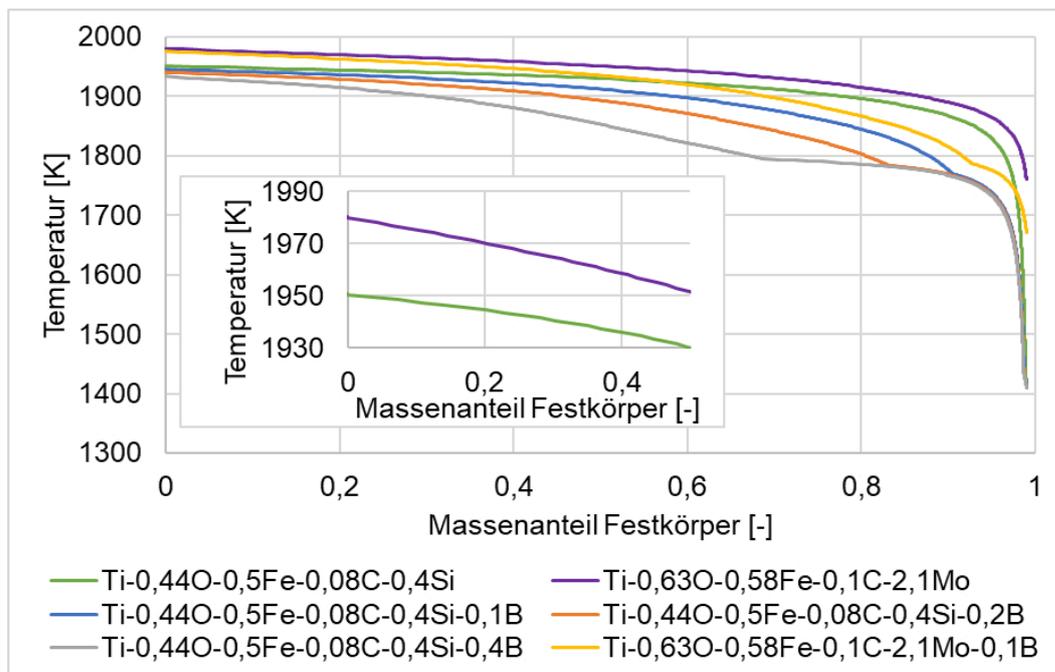
Bei der Interpretation der Simulationsergebnisse hinsichtlich des LPBF-Druckes und der möglichen Nutzung von  $Ti_5Si_3$  als Kristallisationskeim sind zwei Fälle, in Folge derer  $Ti_5Si_3$  prinzipiell einen positiven Einfluss haben könnte, zu unterscheiden: (1)  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen bilden sich während der Erstarrung in den Schmelzbädern und sorgen in-situ für eine Verbesserung. (2)  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen stehen bereits zu Beginn der Erstarrung zur Verfügung, da ein lokales Wiederaufschmelzen von bereits aufgetragenen Bauteilschichten erfolgt. Für den ersten Fall müssen sich in-situ gebildete  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen möglichst frühzeitig in der Schmelze bilden, damit sie als Kristallisationskeime eine effektive Wirkung auf die weitere Erstarrung des Schmelzbades haben können. Dies setzt zum einen eine frühe Stabilität an der fest-flüssig-Phasengrenze und zum anderen eine ausreichend schnelle Ausscheidungskinetik voraus. Letzteres kann im Rahmen der durchgeführten Simulationen nicht untersucht werden. In Hinblick auf Ersteres erscheint gemäß den Simulationsergebnissen ein Siliziumgehalt von 1,5% noch zu gering, da  $Ti_5Si_3$  (unter den Bedingungen der Scheil-Simulationen) erst kurz vor Ende der Erstarrung an der Phasengrenze stabil sein soll. Selbst wenn  $Ti_5Si_3$  ein sehr potenter Kristallisationskeim ist, sind

signifikante Effekte auf das Gefüge der erstarrten Pulverlage daher nicht zu erwarten. Eine weitere Erhöhung des Siliziumgehaltes in den Legierungen ist jedoch kritisch zu sehen, da gemäß den Gleichgewichts-Simulationen bereits eine vergleichsweise hohe Menge an  $Ti_5Si_3$  und damit ein negativer Einfluss auf die Duktilität zu erwarten ist. Eine positive Wirkung könnte prinzipiell dennoch bei der Prozessierung nachfolgender Bauteilschichten auftreten, was der zweite, oben beschriebene Fall wäre, da erstarrtes Material neu aufgeschmolzen wird und daher bereits bestehende  $Ti_5Si_3$ -Teilchen bei der Erstarrung eines Schmelzbades als Kristallisationskeime zur Verfügung stehen könnten. Dies setzt allerdings voraus, dass die  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen beim erneuten Aufschmelzen des Materials nicht in Lösung gehen. Da jedoch gemäß den Simulationen die  $Ti_5Si_3$ -Solvustemperatur kleiner als die Solidustemperatur der Legierungen ausfallen soll, erscheint diese Möglichkeit ebenfalls unwahrscheinlich. In dem Fall muss die Auflösungskinetik von  $Ti_5Si_3$  beim Wiederaufschmelzen ausreichend langsam ablaufen. Beide Szenarien wurden anhand der an den Silizium-haltigen Legierungen durchgeführten Multi-Track-Versuche untersucht, siehe dazu Abschnitt 3.3.

### 3.1.2. Bor-haltige Legierungen

In Abbildung 6 sind die Ergebnisse der Scheil-Simulationen der Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si und Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo und von verschiedenen abgeleiteten, Bor-haltigen Legierungen dargestellt. Sie entsprechen mit Ausnahme der Silizium-haltigen Legierungen aufgrund des in der Datenbank nicht enthaltene Legierungselementes Gold den (Soll-)Zusammensetzungen der im Labormaßstab erschmolzenen Legierungen, siehe Tabelle 1, bzw. den aus dem IGF-Projekt 19708 N hervorgegangenen Legierungen Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au. Erkennbar ist, dass Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo gegenüber Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si ein deutlich geringeres Erstarrungsintervall aufweisen soll, allerdings gemäß Abschnitt 2.1 schneller eine konstitutionell unterkühlte Zone vor der Erstarrungsfront ausbilden sollte (schnellerer Abfall der Temperatur für einen Festkörperanteil nahe Null, siehe Insert in Abbildung 6). Auf Letzteres wird in Abschnitt 3.1.3 genauer eingegangen. Durch Zugabe von Bor soll es unter den Bedingungen der Scheil-Simulationen zu einer deutlichen Veränderung der Erstarrung kommen, die allerdings abhängig von der Basislegierung ist. Während es bei der Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo durch die Zugabe von 0,1% Bor zu einer deutlichen Erhöhung des Erstarrungsintervalles um ca. 85 K kommen soll, soll das Erstarrungsintervall von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si mit einer Erhöhung um ca. 2 K nahezu unverändert bleiben. Eine weitere Erhöhung des Bor-Gehalts lässt das Erstarrungsintervall leicht verringern. Bei allen Bor-haltigen Legierungen soll während der Erstarrung ab einer bestimmten Temperatur (Punkt, an dem die in Abbildung 6 dargestellten Kurven abknicken) TiB an der fest-flüssig-Phasengrenze stabil sein. Für die Silizium-haltigen Legierungen soll TiB ab einem Massenanteil des Festkörpers von ca. 71% (0,4% Bor) bis ca. 91% (0,1% Bor) und bei der Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo-0,1B ab einem Massenanteil von ca. 93% stabil sein. Bei den Silizium-haltigen Legierungen soll analog zu den Ausführungen in Abschnitt 3.1.1 zusätzlich  $Ti_5Si_3$  ab einem Festkörper-Massenanteil von ca. 99% stabil sein. Demgegenüber soll das in der Basislegierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si im einem Temperaturbereich stabile TiC bei den Bor-haltigen Legierungen während der Erstarrung nicht mehr auftreten können.

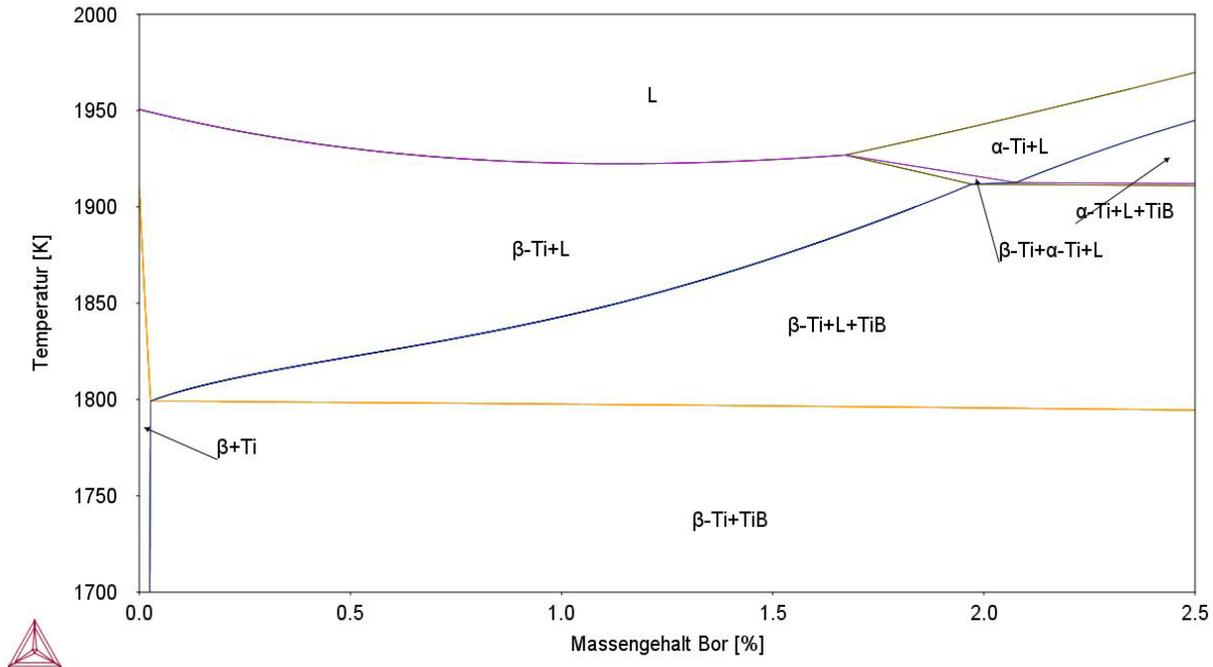
Die Simulationen der im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen stabilen Phasen zeigen, dass bei allen Legierungen TiB in einem Temperaturbereich stabil sein soll. Die TiB-Solvustemperaturen sollen bei den Silizium-haltigen Legierungen ca. 1804 – 1818 K bei einem Bor-Gehalt von 0,1 – 0,4% betragen. Die simulierten Solidustemperaturen liegen dabei mit jeweils ca. 1799 K



**Abbildung 6: Erstarrung (Scheil-Simulationen) der Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si und Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo und verschiedener, abgeleiteter Bor-haltiger Legierungen**

unterhalb von TiB-Solvus. Ähnliche Ergebnisse ergeben sich bei Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo-0,1B mit einer TiB-Solvustemperatur von ca. 1823 K und einer Solidustemperatur von ca. 1820 K. Erwartungsgemäß steigt der Anteil an TiB am Gefüge mit dem in der Legierung enthaltenen Bor-Gehalt an und soll bei Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,4B bereits ca. 2 Gew.-% betragen können.

Im Rahmen der durchgeführten Legierungsentwicklung wurde das Legierungselement Bor in erster Linie hinzugegeben, um den *growth restriction factor* der Legierungen zu erhöhen, d. h. um die Ausbildung einer konstitutionell unterkühlten Zone vor der Erstarrungsfront zu beschleunigen, damit bestehende Kristallisationskeime der  $\beta$ -Phase frühzeitig aktiviert werden können. Die beschriebenen Simulationsergebnisse zeigen jedoch, dass sich TiB (analog zu  $Ti_5Si_3$  der Legierungen mit erhöhtem Silizium-Gehalt) bei ausreichend schneller Ausscheidungskinetik möglicherweise während der Erstarrung im Schmelzbad bilden könnte. Im Vergleich zu  $Ti_5Si_3$  soll TiB unter den Bedingungen der Scheil-Simulationen dabei deutlich früher, d. h. bei einem geringeren Massenanteil des Festkörpers an der fest-flüssig-Phasengrenze stabil sein und könnte daher einen (größeren) positiven Einfluss auf das im Schmelzbad entstehende Gefüge haben. Die Bildung von TiB während der Erstarrung steht dabei in Kontrast zum binären Ti-B-Phasendiagramm (125): Nach Tamirisakandala et al. (150) soll in hypoeutektischen, gegossenen Bor-haltigen Legierungen TiB nicht als Kristallisationskeim in der Schmelze wirken, da sich die Phase gemäß des binären Ti-B-Phasendiagrammes erst bei Erreichen des Ti-B-Eutektikums zu Ende der Erstarrung bilden soll, was ähnlich auch durch Sola und Trinchi (56) beschrieben wird. Sola und Trinchi (56) führen allerdings zusätzlich aus, dass bei der additiven Fertigung das binäre Ti-B-Phasendiagramm u. a. aufgrund der besonderen Bedingungen im Schmelzbad und bei der Erstarrung keine geeignete Referenz mehr für die Unterscheidung von hypoeutektischen und hypereutektischen Legierungen darstellen soll. Zusätzlich könnte nach ihnen die Lage des Ti-B-Eutektikums vom betrachteten Legierungssystem abhängen (56). Letzteres ist bei den hier untersuchten Legierungen anzunehmen: Gemäß den Scheil-Simulationen in Abbildung 6 findet die TiB-Bildung nicht bei einer eutektischen Erstarrung statt, da sich diese durch einen horizontalen



**Abbildung 7: Simuliertes Phasendiagramm der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si für verschiedene Bor-Gehalte**

Verlauf der Kurven auszeichnen würde. Dies wird zusätzlich durch Abbildung 7 deutlich: Dargestellt ist das simulierte Phasendiagramm von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si für verschiedene Bor-Gehalte. Es ist erkennbar, dass für Bor-Gehalte über ca. 0,03 Gew.-% ein Bereich existieren soll, in dem Schmelze,  $\beta$ -Ti und TiB gleichzeitig stabil sind. Eine Bildung von TiB während der Erstarrung abseits einer eutektischen Reaktion könnte daher möglich sein. Hu et al. (151) beschreiben dabei eine Wirkung von TiB als Kristallisationskeim für  $\beta$ -Körner in einem Titanmatrix-Verbundwerkstoff, führen allerdings keine Beweise dafür auf. Eine mögliche Wirkung von TiB als Kristallisationskeim in den hier untersuchten Bor-haltigen Legierungen kann daher per se nicht ausgeschlossen werden.

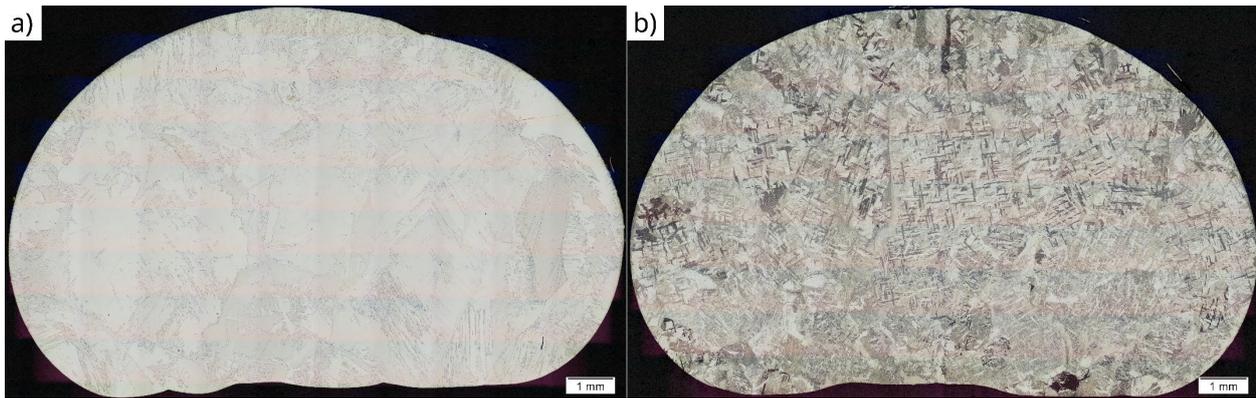
### 3.1.3. Konstitutionelle Unterkühlung

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, wurden für ausgewählte erschmolzene und LPBF-prozessierte Legierungen der *growth restriction factor*,  $Q$ , als auch die maximal mögliche Höhe der konstitutionellen Unterkühlung bei Vorliegen einer stationären Erstarrungsfront abgeschätzt. Da die für die Scheil- und Gleichgewichts-Simulationen verwendete Datenbank das Legierungselement Gold nicht enthält, konnte der Einfluss des Elementes nicht simuliert werden. Da für binäre Legierungen der *growth restriction factor* jedoch anhand von binären Phasendiagrammen berechnet bzw. – je nach Richtigkeit des Phasendiagramms – abgeschätzt werden kann (59), lässt sich der anteilige Einfluss von Gold auf den *growth restriction factor* der Legierungen überschlägig bestimmen. Anhand des Ti-Au-Phasendiagramms (152) kann der *growth restriction factor*,  $Q$ , der binären Legierung Ti-0,1Au graphisch grob zu  $0,2^\circ\text{C}$  abgeschätzt werden. Da anhand der Scheil-Simulationen für die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si ein  $Q$ -Wert von ca.  $26^\circ\text{C}$  berechnet werden konnte, kann geschlussfolgert werden, dass das Legierungselement Gold in den untersuchten Legierungen voraussichtlich einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Rate der Ausbildung der konstitutionell unterkühlten Zone zu Beginn der Erstarrung hat. Ähnliches lässt sich für die maximal mögliche Höhe der konstitutionellen Unterkühlung feststellen, da gemäß dem

binären Phasendiagramm für die Legierung Ti-0,1Au ein Unterschied zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur von weniger als schätzungsweise 1 K berechnet werden kann. Der Einfluss von Gold auf die Erstarrung sollte daher vernachlässigbar gering sein und die Simulationsergebnisse daher auch auf die Gold-haltigen erschmolzenen Legierungen übertragen werden können.

Hinsichtlich der beiden Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si und Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo, die – bis auf dem fehlenden Gold-Gehalt ersterer Legierung – aus dem IGF-Vorgängerprojekt 19708 N hervorgegangen sind, soll Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo einen höheren Q-Wert von ca. 46°C aufweisen. Die maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung beträgt für beide Legierungen gemäß den Gleichgewichts-Simulationen ca. 41 K bzw. 45 K. In Hinblick auf die möglichst schnelle Ausbildung einer konstitutionell unterkühlten Zone zu Beginn der Erstarrung bietet sich daher insbesondere Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo für eine weitere, auf den LPBF-Prozess angepasste Legierungsentwicklung an. Für CP-Titan (hier mit der simulierten chemischen Zusammensetzung Ti-0,15O-0,19Fe-0,012C; CP-Titan der zweiten Pulvercharge, siehe Abschnitt 2.3.2) wurden hingegen lediglich ein Q-Wert von ca. 7°C und eine maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung von ca. 9 K berechnet. Die weiteren Simulationsergebnisse zeigen erwartungsgemäß, dass die Legierungselemente Silizium und insbesondere Bor einen deutlichen positiven Einfluss auf die Ausbildung einer konstitutionell unterkühlten Zone haben sollen. Durch Zugabe von lediglich 0,1% Bor zu Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo kann der *growth restriction factor* gemäß den Simulationsergebnissen auf ca. 57°C und die maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung auf ca. 156 K gesteigert werden. Deswegen und aufgrund der möglichen Bildung von TiB als Kristallisationskeim wurde die Legierung (mit verringertem Bor-Gehalt, siehe den folgenden Absatz) ebenfalls auf der LPBF-Anlage untersucht. Der *growth restriction factor* der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si beträgt gemäß Scheil-Simulationen ca. 49°C und ist damit gegenüber der Ausgangslegierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si signifikant erhöht. Die maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung beträgt ca. 124 K. Aufgrund dessen und aufgrund der möglichen Bildung von  $Ti_5Si_3$  während der Erstarrung bot sich von den Silizium-haltigen Legierungen insbesondere die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si für weitere Untersuchungen auf der LPBF-Anlage (hier in Form von Multi-Track-Versuchen, siehe Abschnitt 3.3) an. Hinsichtlich der Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-(0,1/0,2/0,4)B ist analog zu erwarten, dass die Legierung mit 0,4% Bor den höchsten *growth restriction factor* aufweist, der zu ca. 72°C berechnet wurde. Die maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung beträgt gemäß den Simulationsergebnissen für diese Legierung ca. 135 K. Die Yttrium- und Hafnium-haltigen Legierungen konnten mit der verwendeten Datenbank nicht simuliert werden. Bezüglich einer binären Ti-Hf-Legierung soll Hafnium einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf den Q-Wert haben und der Partitionskoeffizient des Legierungselementes soll gegen eins tendieren (59). Signifikante Einflüsse auf die konstitutionelle Unterkühlung sind durch Zugabe von Hafnium daher nicht zu erwarten. Yttrium hingegen hat in binären Ti-Y-Legierungen einen signifikanten Einfluss auf den Q-Wert bzw. hat einen kleinen Partitionskoeffizienten (59; 24) und kann daher in Hinblick auf die Erstarrung nicht vernachlässigt werden.

Hinsichtlich der für den LPBF-Druck verdüsten oder als Pulvermischung hergestellten Legierungen zeigt sich, dass alle einen deutlich höheren *growth restriction factor* als auch eine höhere maximale konstitutionelle Unterkühlung aufweisen sollen als das ebenfalls LPBF-gedruckte CP-Titan (siehe vorherigen Absatz). Für das verdüste Pulver der aus dem IGF-Projekt 19708 N hervorgegangenen Legierung mit der laut Abnahmeprüfzeugnis chemischen Zusammensetzung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurde ein *growth restriction factor* von ca. 45°C und eine maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung von 42 K anhand der Scheil- und Gleichgewichts-



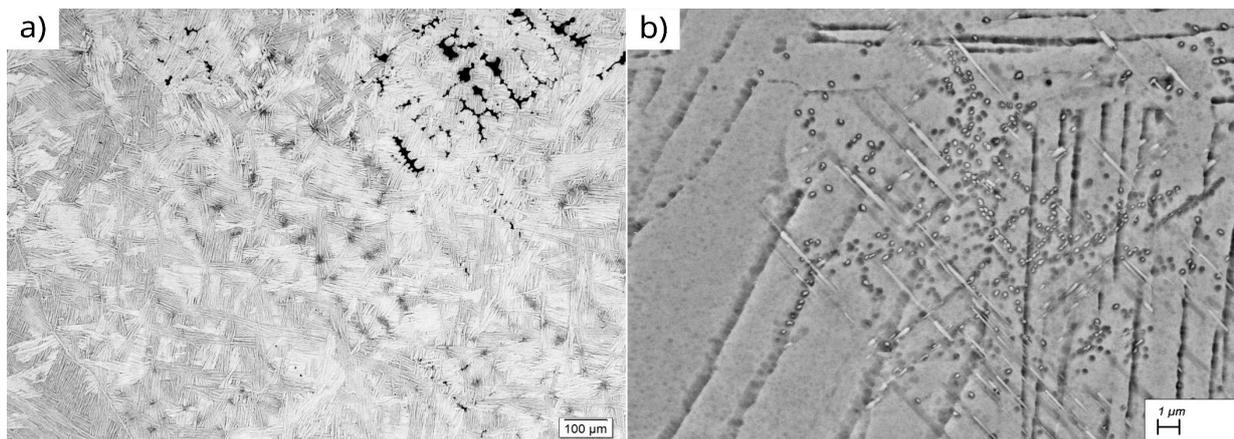
**Abbildung 8: Panorama-Aufnahmen (Lichtmikroskop) der Gefüge von CP-Titan (a) und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au (b) im erschmolzenem, geätzten Zustand**

Simulationen berechnet. Durch Zugabe von lediglich 0,05 Gew.-% Bor zu diesem Pulver soll der *growth restriction factor* auf einen Wert von ca.  $50^{\circ}\text{C}$  und die maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung auf ca. 157 K erhöht werden können. Abgesehen von der möglichen Bildung von TiB während der Erstarrung können daher möglicherweise auch kleine Bor-Gehalte einen positiven Einfluss auf die Erstarrung haben. Der deutlich reduzierte Sauerstoff-Gehalt in Ti-0,30-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B soll erwartungsgemäß zu einer Verringerung des *growth restriction factors* auf einen Wert von ca.  $41^{\circ}\text{C}$  führen. Dieser Schritt schien trotz dessen u. a. aufgrund der mechanischen Eigenschaften von Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo im LPBF-gedruckten Zustand, siehe Abschnitt 3.5, notwendig. Die maximal mögliche konstitutionelle Unterkühlung fällt laut den Simulationsergebnissen mit ca. 148 K allerdings weiterhin hoch aus.

## 3.2. Legierungserschmelzung im Labormaßstab

### 3.2.1. Legierungselemente Silizium und Hafnium

Abbildung 8 zeigt Panorama-Aufnahmen (Lichtmikroskop) von CP-Titan (a) und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au (b) im erschmolzenem, geätzten Zustand. Zusammen mit Gefügeuntersuchungen mit polarisiertem Licht wird ersichtlich, dass CP-Titan eine vergleichsweise geringe Anzahl an kristallographisch unterschiedlich orientierten  $\alpha$ -Lamellen bzw.  $\alpha$ -Lamellenpaketen und große  $\alpha$ -Lamellenpakete aufweist. Letzteres deutet auf entsprechend große ehemalige  $\beta$ -Körner hin, die teilweise in Erstarrungsrichtung langgestreckt sind. Aufgrund der geringen Menge an Kohlenstoff, Eisen und Sauerstoff waren große ehemalige  $\beta$ -Körner zu erwarten. Da innerhalb von Lamellenpaketen die einzelnen  $\alpha$ -Lamellen die gleiche Orientierung aufweisen (4), resultiert aus großen Paketen direkt eine geringe Anzahl an kristallographisch unterschiedlichen Orientierungen, sodass eine signifikante Textur zu erwarten ist. Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au (Ausgangslegierung des IGF-Projektes 19708 N) weist hingegen ein Widmannstätten-Gefüge mit deutlich kleineren  $\alpha$ -Lamellenpaketen auf, siehe Abbildung 8 (b). Die mit polarisiertem Licht aufgenommene Panorama-Aufnahme des Gefüges (nicht abgebildet) deutet auf eine höhere Anzahl an kristallographisch unterschiedlich orientierten  $\alpha$ -Lamellen gegenüber dem grob-lamellaren Gefüge von CP-Titan hin. Dies ist zum einen ein direktes Resultat der feineren  $\alpha$ -Lamellenpakete bzw. des Widmannstätten-Gefüges. Dieser positive Einfluss wird allerdings von der Größe der  $\beta$ -Körner begrenzt, da bei der Umwandlung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Phase stets die Burgers-Beziehung eingehalten wird (4). Die Lamellenpakete desselben ehemaligen  $\beta$ -Korns können durch die Burgers-



**Abbildung 9: Gefüge von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au im erschmolzenen Zustand. (a) Lichtmikroskopaufnahme von dendritischen Strukturen, Ausscheidungen und Erstarrungsporositäten. (b) REM-Bild (BSE-Detektor) der im Gefüge vorhandenen Ausscheidungen.**

Beziehung nur maximal zwölf unterschiedliche Orientierungen aufweisen (4). Da die ehemaligen  $\beta$ -Körner weiterhin grob sind, kann kein außerordentlich großer positiver Einfluss auf die Textur der Probe vorliegen. Die durchgeführte Röntgenbeugungsanalyse (Strichfokus der Röntgenröhre) deutet entsprechend auf das Vorliegen einer signifikanten Textur hin, da die Verhältnisse der gemessenen Peakintensitäten deutlich von denen einer texturfreien Probe (Datenbankeintrag) abweichen. Mit steigendem Silizium-Gehalt von 0,4% auf 1,5% kann eine deutliche Reduktion der ehemaligen  $\beta$ -Korngröße quantitativ nachgewiesen werden, allerdings weisen die Messergebnisse durch teilweise schlecht identifizierbare ehemalige  $\beta$ -Korngrenzen und der kolumnaren Orientierung der  $\beta$ -Körner eine deutliche Streuung und Ungenauigkeit auf. Qualitativ sind die Ergebnisse jedoch konsistent mit denen von Zhu et al. (153) und Bermingham et al. (52). Grobe und langgestreckte ehemalige  $\beta$ -Körner sind jedoch bei allen Legierungen weiterhin vorhanden. Des Weiteren zeigen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-(0,4/0,7/1,1/1,5)Si-0,1Au im Gegensatz zu CP-Titan Erstarrungsporositäten, siehe beispielsweise das Gefügebild von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au in Abbildung 9 (a). Porositäten, die bei der Erstarrung hervorgerufen werden, können das Aussehen von interdendritischen Bereichen wiedergeben (154). Bei Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au ist bereits visuell eine dendritische Erstarrung anhand von primären und sekundären Dendritenarmen zu erkennen, siehe Abbildung 9 (a). Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,1Si-0,1Au zeigt auf ähnliche Weise eine dendritische oder zelluläre Erstarrung. Die Legierungen weisen daher gegenüber CP-Titan eine verbesserte Erstarrung auf, in Übereinstimmung mit den weiterhin vorhandenen kolumnaren ehemaligen  $\beta$ -Körnern konnte eine globular-dendritische Erstarrung jedoch nicht erzielt werden.

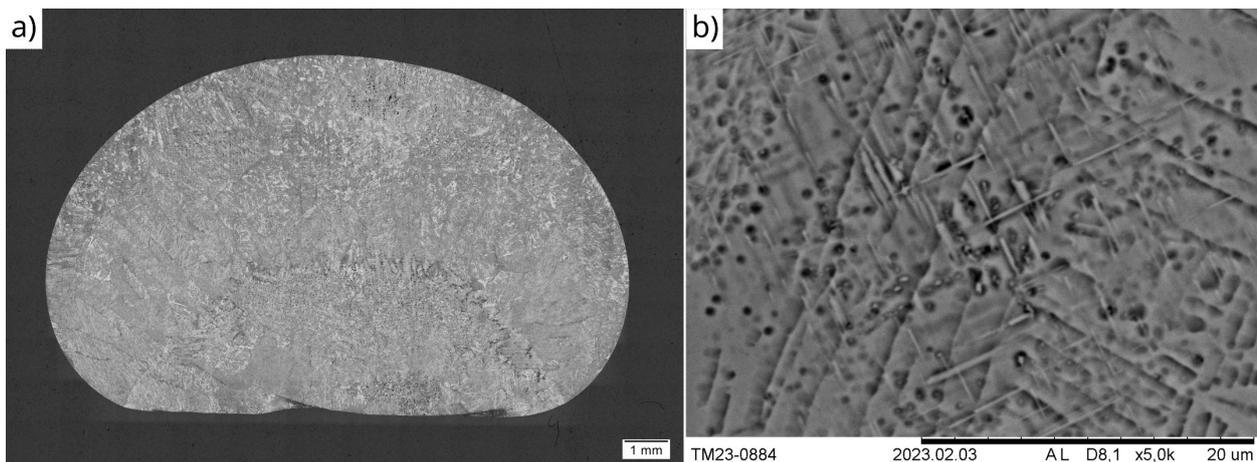
Die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au zeigt darüber hinaus im erschmolzenen Zustand Ausscheidungen, die in Clustern oder entlang der Dendritenarme vorliegen, aber nicht gleichmäßig verteilt zu sein scheinen, siehe Abbildung 9 (a). Abbildung 9 (b) zeigt die Ausscheidungen im Detail. Gemäß den Erstarrungs- und Gleichgewichtssimulationen, siehe Abschnitt 3.1.1, sollte es sich um  $Ti_5Si_3$  handeln. Ergebnisse einer Röntgenbeugungsanalyse deuten ebenfalls auf das Vorliegen von  $Ti_5Si_3$  hin. Zusätzlich gibt es im gemessenen Diffraktogramm eine sehr schwache Indikation für einen Peak der intermetallischen Phase TiFe, deren Vorliegen bei Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au in umfassenden Phasenanalysen im Rahmen des IGF-Vorgängerprojektes 19708 N, darunter Untersuchungen mittels hochenergetischer Synchrotronstrahlung mit niedriger Nachweisgrenze, allerdings nicht nachgewiesen werden konnte (1). Drei

Peaks des Diffraktogramms konnten weder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Titan noch den Phasen TiC, TiFe, Ti<sub>3</sub>Au oder Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> zugeordnet werden.

Die globale chemische Analyse (EDX-Verfahren) der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,5Hf nach dem Schmelzen deutet darauf hin, dass der angestrebte Hafnium-Gehalt bei dieser Probe nicht erzielt werden konnte, da zwei Einzelmessungen einen Hafnium-Gehalt von ca. 0,9% bzw. 1,0% ergeben. Der Unterschied zur Soll-Konzentration ist unter Berücksichtigung der typischerweise erzielten Genauigkeit des Verfahrens signifikant zu hoch. Die gemessenen Gehalte der Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-(0,5/1,0)Hf stimmen hingegen im Rahmen der typischen Messgenauigkeit mit den Soll-Gehalten überein. In den Panorama-Aufnahmen der drei Legierungen sind kolumnare, teilweise größere ehemalige  $\beta$ -Körner vorhanden. Alle Proben weisen ein Widmannstätten-Gefüge mit teilweise breiteren Lamellenpaketen auf. Analog zu den Legierungen mit erhöhtem Silizium-Gehalt sind Erstarrungsporositäten vorhanden, die, wie bereits beschrieben, auf eine dendritische oder ggf. zelluläre Erstarrung hindeuten. Die Legierung mit dem höchsten Soll-Gehalt von 1,5% Hafnium zeigt diese Porositäten jedoch nur in einem geringen Maße. Ein signifikanter Einfluss von Hafnium auf die konstitutionelle Unterkühlung lässt sich anhand der Gefügeanalysen qualitativ nicht feststellen. Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, entspricht dies den Erwartungen, da Hafnium in Titan nicht seigert. Ausscheidungen ähnlich zu denen von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au lassen sich bei keiner Legierung in den Gefügaufnahmen feststellen. Eine an Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,5Hf mittels Röntgenbeugung (Punktfokus der Röntgenröhre) durchgeführte Phasenanalyse zeigt übereinstimmend damit keine eindeutigen Hinweise auf das Vorliegen von Titan- oder Hafnium-Siliziden. Die Nachweisgrenze des Verfahrens beträgt allerdings typischerweise mehrere Volumenprozent, sodass der Nachweis einer weiteren vorliegenden Phase erst ab einer gewissen Menge an Ausscheidungen möglich ist.

Aufgrund der fehlenden Ausscheidungen in den Legierungen mit ausschließlich erhöhtem Hafnium-Gehalt wurden bei den Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au-(1,0/2,0)Hf der Silizium-Gehalt auf 1,5% und der Hafnium-Gehalt auf 2,0% erhöht, um die mögliche Bildung und Keimwirkung von Hafnium-Siliziden zu untersuchen. Bei beiden Legierungen wurden jeweils zwei Proben erschmolzen. Bei den Einzelmessungen der globalen chemischen Analyse (EDX-Verfahren) wurden gegenüber den Soll-Gehalten stets niedrigere Hafnium-Gehalte ermittelt. Mit Ausnahme einer Probe stimmten die Messergebnisse unter Berücksichtigung der typischen Genauigkeit des Verfahrens von 0,3 – 0,5% jedoch mit den Soll-Gehalten überein. Das Ergebnis einer Einzelmessung einer Probe der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au-2,0Hf hatte eine Abweichung von 0,5%, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein zu niedriger Hafnium-Gehalt erzielt wurde.

Abbildung 10 (a) zeigt die Panorama-Aufnahme des Gefüges einer der beiden Proben der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au-1,0Hf. Bei beiden Proben sind deutlich Ausscheidungen vorhanden, die ungleichmäßig verteilt sind und nicht in allen Gefügebereichen vorliegen zu scheinen. In Abbildung 10 (a) sind im unteren Probenbereich die Ausscheidungen erkennbar halb-kreisförmig um die Probenunterseite, die beim letzten Umschmelzen im Lichtbogenofen in Kontakt mit der wassergekühlten Kupferkokille war, angeordnet. Oberhalb dieser Ansammlung an Ausscheidungen sind deutlich kolumnare ehemalige  $\beta$ -Körner vorhanden. Im oberen Probenbereich liegen zusätzlich globulare bzw. globular-ähnliche ehemalige  $\beta$ -Körner als auch Erstarrungsporositäten vor. In diesem Bereich weist eine der beiden Proben zusätzlich lokal deutliche Seigerungszone auf, anhand derer das (lokale) Vorliegen einer kolumnar-dendritische Erstarrung



**Abbildung 10: Gefüge der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au-1,0Hf im erschmolzenem, geätzten Zustand (unterschiedliche Proben): Panorama-Aufnahme (a) und Detail-Aufnahme (REM-Bild, BSE-Detektor) der Ausscheidungen (b)**

erkennbar ist. Abbildung 10 (b) zeigt die Ausscheidungen im Detail. Teilweise sind diese an ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen vorhanden, was darauf hindeutet, dass zumindest diese Ausscheidungen nicht als Kristallisationskeime während der Erstarrung gewirkt haben werden. Des Weiteren weisen sie deutliche Ähnlichkeiten mit den Ausscheidungen der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au auf, vergleiche mit Abbildung 9 (b). Da ein BSE-Detektor, der einen Massenkontrast darstellt, für die Detailaufnahmen verwendet wurde, ist zu vermuten, dass die Ausscheidungen in Abbildung 10 (b) keine Hafnium-Silizide sind, da Hafnium als sehr schweres Element (hohe Ordnungszahl) ein helleres Erscheinungsbild der Ausscheidungen gegenüber der Matrix verursachen müsste. Zwei durchgeführte lokale EDX-Messungen von Ausscheidungsclustern zeigen in Übereinstimmung damit eine Silizium- aber keine Hafnium-Anreicherung. Zwar ist in Abbildung 10 (b) zu erkennen, dass die Silizide teilweise durch das Ätzen der metallographischen Probenpräparation aus der Matrix herausgelöst worden und daher nicht mehr im Gefüge vorhanden sind. Ein selektives Herauslösen von ausschließlich Hafnium-Siliziden aus der Matrix scheint allerdings unwahrscheinlich. Eine mittels Röntgenbeugung durchgeführte Phasenanalyse brachte keine weiteren Erkenntnisse, da im Diffraktogramm neben Titan keine Peaks einer weiteren Phase vorlagen. Grund dafür wird voraussichtlich der zu geringe Volumenanteil der Ausscheidungen am Gefüge sein. Die Untersuchungsergebnisse deuten daher auf das Vorliegen von Titan- statt Hafnium-Siliziden hin, was allerdings nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au-2,0Hf (Probe mit gemäß EDX-Analyse richtigem Hafnium-Gehalt im Rahmen der typischen Genauigkeit des EDX-Verfahrens) zeigt sehr ähnliche Ergebnisse. Hafnium-Silizide konnten nicht nachgewiesen werden. Auf diese Legierung wird daher nicht näher eingegangen.

Es lässt sich daher zusammenfassend festhalten, dass bei keiner der beschriebenen Legierungen unter den Erstarrungsbedingungen im Lichtbogenofen eine ausschließlich globular-dendritische Erstarrung erzielt werden konnte. Es liegen weiterhin kolumnare ehemalige  $\beta$ -Körner vor. Hafnium-Silizide konnten in den Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au-(1,0/2,0)Hf nicht nachgewiesen werden. Vorhandene Ausscheidungen, die vermutlich Titan-Silizide sind, liegen teilweise entlang ehemaliger  $\beta$ -Korngrenzen vor, sodass zumindest diese Ausscheidungen nicht als Kristallisationskeime während der Erstarrung gewirkt haben werden. Für das Erreichen der Projektziele wurden Hafnium-haltige Legierungen daher nicht weiter berücksichtigt. An der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au wurden zur weiteren Charakterisierung Multi-Track-Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse in Abschnitt 3.3 beschrieben sind.

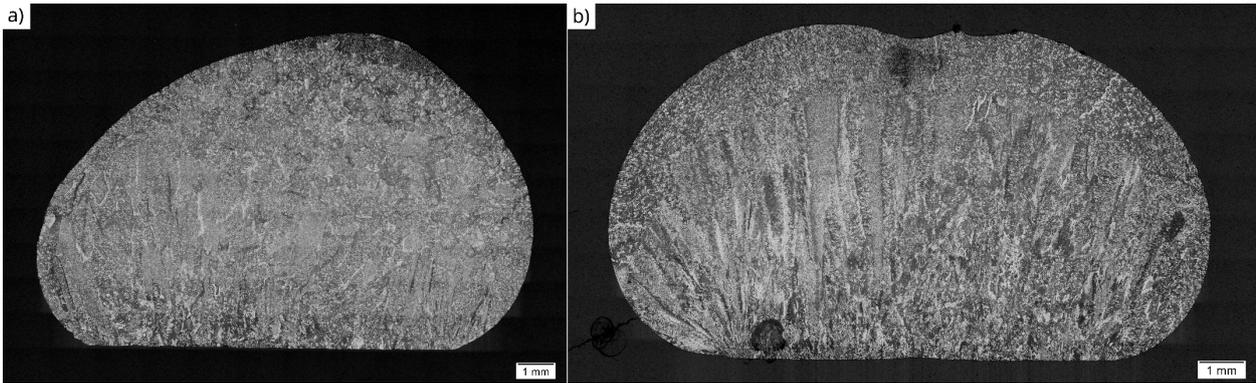
### 3.2.2. Legierungselemente Yttrium und Bor

Das Erschmelzen der Bor-haltigen Legierungen war aufgrund des geringen zu erzielenden Bor-Gehaltes und des gegenüber Titan erhöhten Schmelzpunktes des Elementes (125) teilweise schwierig. Im Schliff der Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,4B ist unaufgeschmolzenes, elementares Bor erkennbar. Grund für das unvollständige Aufschmelzen ist, dass wegen des geringen Gewichtes der eingewogenen Bor-Stückchen diese beim Erschmelzen neben oder unter die Titanprobe auf die wassergekühlte Kupferkokille gelegt werden mussten, da sie ansonsten beim Fluten der Ofenkammer mit Argon fortgeblasen worden wären. Die während des (Um-)schmelzens erzielte Temperatur ergibt sich im Wesentlichen anhand des Phasenüberganges des aufgeschmolzenen Elementes – in diesem Fall daher Titan bzw. die Titanlegierung – und reichte daher vermutlich nicht aus, um das höher-schmelzende, elementare Bor vollständig aufzuschmelzen. Zumindest in diesen Legierungen konnte daher der gewünschte Bor-Gehalt nicht erzielt werden. Qualitativ lässt sich der Einfluss von Bor auf das Gefüge dennoch untersuchen. Die Schriffe der anderen Bor-haltigen Legierungen zeigten keine unaufgeschmolzenen Bor-Stückchen. Eine EDX-Analyse zur Überprüfung der erzielten chemischen Zusammensetzungen war nicht möglich, da die Nachweisgrenze des leichten Elementes Bor zu hoch ist, siehe Abschnitt 2.5.2.

Zusätzlich zeigte sich auf der Probenunterseite (Seite, die beim letzten Umschmelzen Kontakt zur wassergekühlten Kupferkokille des Schmelzofens hatte) der Probe der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B-0,1Y ein Bereich mit einem erhöhtem Yttrium-Gehalt. Bei dieser Probe ist daher davon auszugehen, dass das zugegebene Yttrium nicht vollständig aufgeschmolzen wurde und der tatsächliche Yttrium-Gehalt daher unter 0,1% liegt. Eine EDX-Analyse zur Überprüfung der chemischen Zusammensetzung wurde aufgrund der zu hohen Nachweisgrenze des Verfahrens nicht durchgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-(0,3/0,5/1,0)Y wurden sehr umfassend in einer Fachzeitschrift veröffentlicht (155). Im Folgenden werden daher nur die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse beschrieben. Es zeigte sich, dass das Legierungselement Yttrium einen deutlichen Einfluss auf die Erstarrung und das Gefüge der untersuchten Titanlegierungen hat. Typischerweise ist beim Erschmelzen von Legierungen im Schmelzofen lediglich eine Erstarrungsfront vorhanden, die sich ausgehend vom unaufgeschmolzenem Material nahe der wassergekühlten Kupferkokille ausbreitet. Bei den Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,5Y und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,0Y hingegen begann die Erstarrung (teilweise) zusätzlich an der Probenoberseite, sodass sich eine weitere Erstarrungsfront ausbreitete. Zusätzlich waren (teilweise) Partikel in den Schmelzen vorhanden, die sich nur langsam oder nicht auflösten, bevor das Material erstarrte. An solch einem Partikel begann bei der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,5Y beim letzten Umschmelzen eine zusätzliche Erstarrungsfront. Für die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,3Y sind keine detaillierten Aussagen möglich, da deren Erstarrung im Schmelzofen nicht derart ausgiebig betrachtet wurde. Zumindest beim letzten Umschmelzen erstarrte die Probenspitze zuletzt.

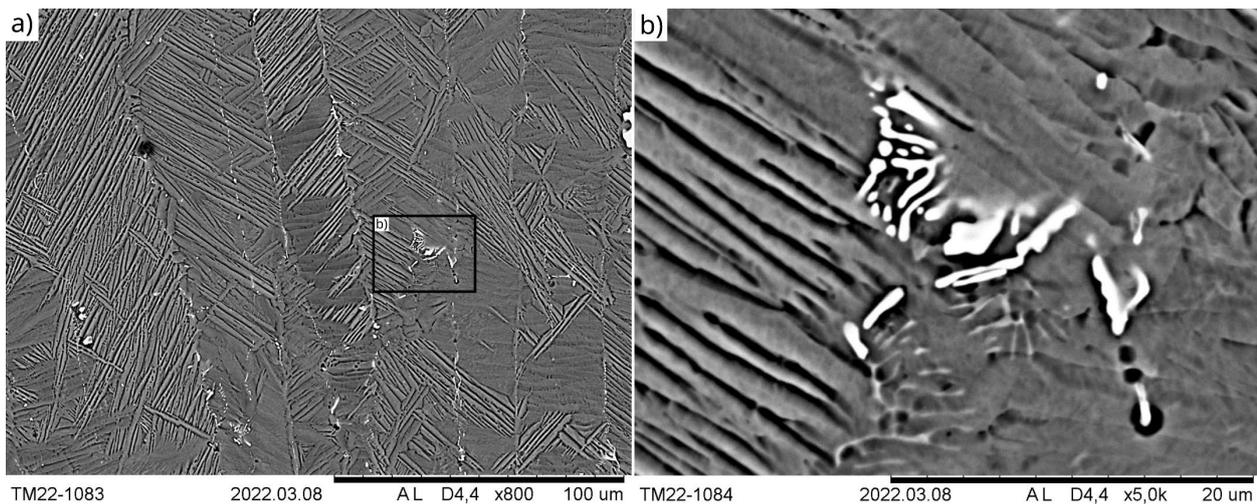
Hinsichtlich des Gefüges führt das Legierungselement Yttrium im erschmolzenen Zustand gegenüber der Ausgangslegierung zu einer deutlichen Verfeinerung sowohl der ehemaligen  $\beta$ -Körner als auch der Länge der  $\alpha$ -Lamellen und der  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite. Dies entspricht den Ergebnissen in der bestehenden Literatur (156; 157; 82; 58; 54). Abbildung 11 (a) zeigt den Einfluss von 0,3% Yttrium auf das Gefüge. Gegenüber der Ausgangslegierung, siehe Abbildung 8 (b), sind die ehemaligen  $\beta$ -Körner verfeinert, allerdings liegen im unteren Probenbereich nahe der



**Abbildung 11: Panorama-Aufnahmen (Lichtmikroskop) der Gefüge von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,3Y (a) und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,0Y (b) im erschmolzenem, geätzten Zustand**

wassergekühlten Kupferkokille weiterhin kolumnare ehemalige  $\beta$ -Körner vor. Zusätzlich sind weiterhin große bzw. breite  $\alpha$ -Lamellenpakete entlang von ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen vorhanden. Diese Schlussfolgerungen gelten für alle Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-(0,3/0,5/1,0)Y. Bei allen Proben ist das Gefüge im oberen Probenbereich anders, was möglicherweise durch die zusätzliche Erstarrungsfront hervorgerufen wurde. Ehemalige  $\beta$ -Korngrenzen sind dort kaum oder gar nicht zu erkennen. Bei direktem Vergleich der Panorama-Aufnahmen von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,3Y, siehe Abbildung 11 (a), mit der von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,0Y, siehe Abbildung 11 (b), ist zu vermuten, dass zwar Yttrium – wie bereits beschrieben – in kleinen Mengen zu einer Gefügeverfeinerung führt, die Ausbildung von langen kolumnaren ehemaligen  $\beta$ -Körnern, die vom unaufgeschmolzenem Material nahe der wassergekühlten Kupferkokille ausgehen, mit steigendem Yttrium-Gehalt jedoch begünstigt wird.

In allen drei Legierungen sind Ausscheidungen vorhanden, die teilweise eine unterschiedliche Morphologie aufweisen. Durch ihre helle Erscheinung in REM-Bildern bei Verwendung eines BSE-Detektors, vergleiche mit Abbildung 12, ist von Yttrium-reichen Ausscheidungen auszugehen. Bereits bei einem Yttrium-Gehalt von 0,3% liegen viele dieser Ausscheidungen vor, was zu erwarten war, da gemäß dem binären Ti-Y-Phasendiagramm die Löslichkeit von Yttrium in  $\beta$ -Titan mit der Temperatur deutlich abnimmt und in  $\alpha$ -Titan vernachlässigbar gering ist (158). Neben kleineren Partikeln, die z. B. im unteren Probenbereich nahe der wassergekühlten Kupferkokille kettenartig in Richtung des Erstarrungsfortschrittes angeordnet sind, sind insbesondere in Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,0Y größere Partikel vorhanden. Beides ist in Abbildung 12 (a) erkennbar. Zusätzlich zeigen sich in allen drei Legierungen kompliziertere Strukturen, wie exemplarisch in Abbildung 12 (b) abgebildet ist. Derartige, Yttrium-reiche Strukturen wurden bereits in der bestehenden Literatur beschrieben (54; 55). EDX-Messungen der beschriebenen Ausscheidungen deuten auf eine Yttrium- und Sauerstoffanreicherung und damit auf Yttriumoxid hin. Zusätzlich zeigt die an Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,0Y mittels Röntgenbeugung durchgeführte Phasenanalyse einen Hinweis auf die Phase  $Y_2O_3$ , allerdings zeigt sich dies lediglich in einem erhöhten Untergrundrauschen und nicht in einem eindeutig ausgeprägten Peak dieser Phase. Aufgrund dieser Ergebnisse ist in Kombination mit der bestehenden Literatur (157; 82; 54) davon auszugehen, dass die Yttrium-haltigen Ausscheidungen der metallographischen Schlicke  $Y_2O_3$  sind. Die bestehende Literatur geht typischerweise davon aus, dass sich elementares Yttrium vor oder während der Erstarrung zu  $Y_2O_3$  umwandelt und der Schmelze dafür Sauerstoff entzogen wird (159; 82; 54). Die Härtemessungen an den Legierungen könnten diese These stützen, da Sauerstoff ein potenter Mischkristallverfestiger ist (4) und die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,0Y die geringste Härte im erschmolzenen Zustand aufweist.

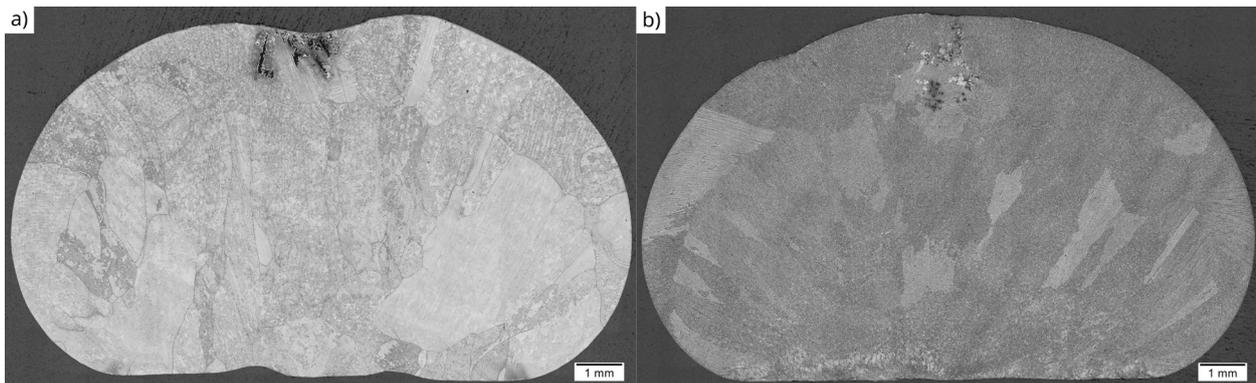


**Abbildung 12: Gefüge (REM-Bilder, BSE-Detektor) von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-1,0Y im geätzten Zustand. (a) Kolumnare Orientierung von kleinen Ausscheidungen entlang der Erstarrungsrichtung. Zusätzlich sind größere Partikel und kompliziertere, Yttrium-reiche Strukturen vorhanden. (b) Detail-Aufnahme der in Teilabbildung (a) gekennzeichneten Struktur.**

Ergebnisse der FE 1 bezüglich dem Legierungselement Lanthan in Titan (160) lassen in Kombination mit dem binären Ti-Y-Phasendiagramm (158) jedoch auch die Möglichkeit zu, dass sich nach vollständiger Erstarrung elementares Yttrium aus der  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Phase ausscheidet, in diesem Zustand im Gefüge vorliegt und z. B. erst während der Probenpräparation zu  $Y_2O_3$  wird. Dies ließe sich nur durch Beugungsexperimente in Transmission mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung untersuchen.

Es lässt sich zusammenfassend festhalten, dass weitere Forschung hinsichtlich der Bildung von  $Y_2O_3$  in Titan notwendig ist. Da diese Phase als Kristallisationskeim der  $\beta$ -Phase diskutiert wird (156; 82; 58; 54), betrifft dies daher auch die Frage, inwieweit  $Y_2O_3$  als Kristallisationskeim wirkt oder wirken kann. Zusätzlich lässt sich festhalten, dass der Yttrium-Gehalt auf kleine Mengen begrenzt werden sollte, da bei den hier untersuchten Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-(0,3/0,5/1,0)Y mit steigendem Yttrium-Gehalt die Bildung von kolumnaren Körnern begünstigt zu sein scheint, es zur deutlichen Bildung von Ausscheidungen kommt und die Härte im erschmolzenem Zustand sinkt. Es ist daher ein negativer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu erwarten.

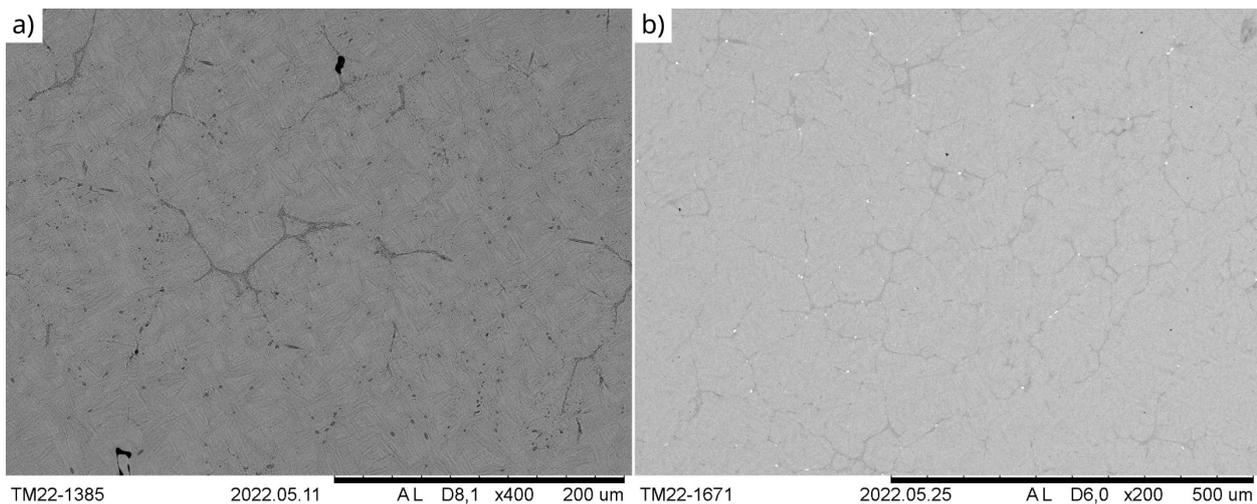
Ähnlich zu Yttrium haben bereits kleine Mengen von Bor in den Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B und Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo-0,1B einen deutlichen Effekt auf das Gefüge. Abbildung 13 zeigt dies für die Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo (Ausgangslegierung des IGF-Projektes 19708 N), Teilabbildung (a), und Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo-0,1B, Teilabbildung (b). Für die Ausgangslegierung des IGF-Vorgängerprojektes ist zu erkennen, dass große ehemalige  $\beta$ -Körner vorhanden sind, die teilweise in Erstarrungsrichtung langgestreckt sind. Zusätzlich sind durch erkennbare Kontrastunterschiede, die voraussichtlich durch die Seigerung von Molybdän und den dadurch verursachten, lokal unterschiedlichen Korrosionsangriff entstanden sind (mit einem Verteilungskoeffizienten von über eins (24) reichert sich Molybdän während der Erstarrung im Festkörper an), deutliche Anzeichen für eine zelluläre oder kolumnar-dendritische Erstarrung in einzelnen ehemaligen  $\beta$ -Körnern vorhanden. Das mittels Röntgenbeugung aufgenommene Diffraktogramm zeigt anhand der Peakintensitäten, dass die Probe eine signifikante Textur aufweisen sollte. Durch die Zugabe von Bor ändert sich das Gefüge im erschmolzenen Zustand deutlich, wie in Abbildung 13 (b) erkannt werden kann. Ehemalige  $\beta$ -



**Abbildung 13: Panorama-Aufnahmen (Lichtmikroskop) der Gefüge von Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo (a) und Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo-0,1B (b) im erschmolzenem, geätzten Zustand**

Korngrenzen sind oftmals nicht eindeutig zu erkennen, dafür zeigen sich Seigerungszone des Legierungselementes Bor. Anhand dieser lassen sich stellenweise zelluläre Erstarrungsstrukturen erkennen. Oftmals ist jedoch weder im geätzten noch im erneut polierten Zustand des metallographischen Schliffes die Art der Erstarrung eindeutig bestimmbar. Des Weiteren scheint es stellenweise, dass die mit Bor angereicherten Bereiche globulare oder globular-ähnliche Bereiche nachbilden bzw. einschließen, was exemplarisch in Abbildung 14 (a) dargestellt ist. Durch den vergleichsweise geringen Bor-Gehalt der Legierung sind die Seigerungszone allerdings nicht sehr deutlich ausgeprägt. Eine stellenweise aufgetretene globular-dendritische Erstarrung kann daher an dieser Stelle lediglich vermutet werden, siehe hierzu die Ausführungen von Tamirisakandala et al. (150) und Tamirisakandala und Miracle (161) zur Ausbildung von Seigerungszone um  $\beta$ -Körnern in Bor-haltigen Titanlegierungen. Eine eindeutige Feststellung ist jedoch nicht möglich, insbesondere da die ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen oftmals nicht erkennbar sind und globulare ehemalige  $\beta$ -Körner daher nicht direkt nachgewiesen werden können. Teilweise können anhand der erkennbaren ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen globulare ehemalige  $\beta$ -Körner ausgeschlossen werden. In diesen Fällen wäre beispielsweise denkbar, dass sekundäre Dendritenarme einer dendritischen Erstarrung im Schliff senkrecht angeschnitten wurden und sich daher eine globulare Ausprägung der Seigerungszone ergibt. Zusätzlich sind im Gefüge runde oder längliche bzw. stängelförmige Ausscheidungen vorhanden, bei denen es sich gemäß den Simulationsergebnissen, siehe Abschnitt 3.1.2, vermutlich um TiB handelt. Eine Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung brachte keinen eindeutigen Beweis für das Vorliegen dieser Phase: Zwei Peaks von  $\alpha$ -Titan weisen im Diffraktogramm eine leichte Asymmetrie auf und zusätzlich ist ein erhöhtes Grundrauschen in einem Winkelbereich vorhanden, was jeweils auf TiB zurückgeführt werden könnte. Diese Anzeichen reichen für eine eindeutige Zuordnung allerdings nicht aus. Vermutlich ist der Volumenanteil an TiB im Gefüge nicht ausreichend hoch genug, um diskrete Peaks dieser Phase bei der Röntgenbeugungsanalyse messen zu können. Anhand der gemessenen Peakintensitäten von  $\alpha$ -Titan im Diffraktogramm zeigt sich, dass die Probe eine Textur aufweisen sollte.

Auch die Ergebnisse der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B-0,1Y wurden bereits in einer Veröffentlichung umfassend aufgeführt und diskutiert (155), weswegen im Folgenden nur die wesentlichen Resultate beschrieben werden. In der Panorama-Gefügeaufnahme der Probe sind keine ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen und damit ehemalige  $\beta$ -Körner direkt erkennbar. Die mit Bor angereicherten Seigerungszone sind in der unteren Probenhälfte im Bereich der wassergekühlten Kupferkokille des Lichtbogenofens länglich und in der oberen Probenhälfte länglich oder globular bzw. globular-ähnlich ausgeprägt. Letzteres zeigt Abbildung 14 (b), welches das Gefüge



**Abbildung 14: REM-Bild (BSE-Detektor) des Gefüges von Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo-0,1B im geätzten Zustand (a) und von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B-0,1Y im geätzten und erneut polierten Zustand (b)**

im erneut polierten Zustand zeigt (REM-Bild, BSE-Detektor). Im abgebildeten Probenbereich ist deutlich zu erkennen, dass die Seigerungszone von Bor globulare oder globular-ähnliche Bereiche umschließt. Im Vergleich zu Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo-0,1B, siehe Abbildung 14 (a), sind diese deutlicher ausgeprägt. In diesem Fall kann daher unter Berücksichtigung der Ausführungen von Tamirisakandala et al. (150) und Tamirisakandala und Miracle (161) vermutet werden, dass in diesem Gefügebereich globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vorgelegen haben werden. Belegen lässt sich dies jedoch nicht, da keine  $\beta$ -Korngrenzen identifiziert werden können. In den Bereichen der Probe, in denen die Seigerungszone länglich sind, liegen entsprechend Zellen (zelluläre Erstarrung) oder ggf. Dendriten (kolumnar-dendritische Erstarrung) vor. Oftmals kann die Art der Erstarrung anhand der Seigerungszone jedoch nicht eindeutig festgestellt werden. Zusätzlich sind zwei verschiedene Arten von Ausscheidungen vorhanden, die vermutlich zum einen TiB und zum anderen Yttrium-reiche Partikel bzw. Yttriumoxid sein werden. Die durchgeführte Röntgenbeugungsanalyse zeigt keinen eindeutigen Hinweis auf das Vorliegen von TiB und keine Peaks einer Yttrium-reichen Phase, was analog zu vorhergehenden Betrachtungen an dem zu geringen Volumengehalt der Ausscheidungen liegen wird. Anhand der gemessenen Peakintensitäten von  $\alpha$ -Titan wird jedoch deutlich, dass die Probe eine vergleichsweise niedrige Textur aufweisen sollte.

Die Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-(0,1/0,2/0,4)B ergeben gegenüber den bereits beschriebenen Ergebnissen keine wesentlichen neuen Erkenntnisse. Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B zeigt Seigerungszone und Ausscheidungen im Gefüge. Qualitativ sind bereits durch diesen geringen Bor-Gehalt die Lamellenpaketbreite und die Länge einzelner  $\alpha$ -Lamellen gegenüber der Ausgangslegierung signifikant gesunken, während die Lamellenbreite teilweise zugenommen zu haben scheint. Die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,4B zeigt deutliche Seigerungszone. Dennoch ist oftmals die Art der Erstarrung nicht eindeutig ersichtlich und scheint lokal unterschiedlich auszufallen. Stellenweise ist eine zelluläre Erstarrung eindeutig erkennbar und zusätzlich zeigen sich Anzeichen für eine kolumnar-dendritische Erstarrung. Des Weiteren sind ähnlich zu den bereits beschriebenen Bor-haltigen Legierungen globular-ähnliche Seigerungszone vorhanden, anhand derer jedoch nicht eindeutig auf globulare ehemalige  $\beta$ -Körner geschlossen werden kann. Die XRD-Analyse deutet auf das Vorliegen einer Textur hin.



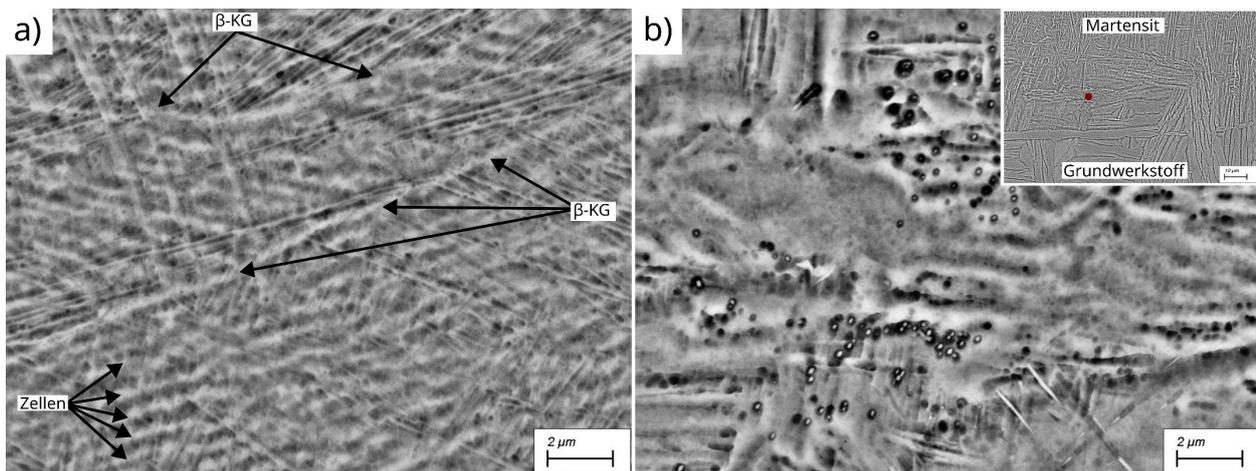
**Abbildung 15: Multi-Track-Probe der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au. Auf der Probenoberseite befindet sich der während der Experimente erneut aufgeschmolzene Probenbereich.**

Es lässt sich zusammenfassend festhalten, dass geringe Mengen an Bor und Yttrium geeignet zu sein scheinen, eine Gefügeverfeinerung und die Bildung von globularen ehemaligen  $\beta$ -Körnern zu ermöglichen. Insbesondere die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B-0,1Y zeigt vielversprechende Resultate. Da die Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo bereits als Pulver vorlag, wurden im weiteren Verlauf des Projektes Bor- und Yttrium-haltige Pulvermischungen auf Basis des Pulvers der Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo hergestellt und auf der LPBF-Anlage prozessiert, um die Eignung der Legierungselemente unter den Bedingungen des LPBF-Druckes weiter zu untersuchen.

### 3.3. Multi-Track-Versuche

Abbildung 15 zeigt beispielhaft die Panorama-Aufnahme des metallographischen Schliffes der Probe der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au nach Durchführung der Aufschmelz- bzw. Multi-Track-Versuche. An der Probenoberseite ist der durch den Laser aufgeschmolzene Bereich erkennbar. Grundsätzlich zeigt sich, dass das Gefüge der Schmelzbäder von CP-Titan gröber als das der Silizium-haltigen Legierungen ist. In den Schmelzbädern letzterer Legierungen lässt sich eindeutig Martensit identifizieren. Bei CP-Titan ist das Gefüge nicht eindeutig martensitisch, da es stellenweise Ähnlichkeiten mit einem lamellaren Gefüge aufweist. Ein lamellares, d. h. über einen Diffusionsprozess entstandenes Gefüge ist jedoch aufgrund der beim LPBF-Druck auftretenden hohen Abkühlgeschwindigkeiten (17) nicht zu erwarten. Aufgrund der Ergebnisse an LPBF-gedrucktem CP-Titan, siehe Abschnitt 3.4.1, lässt sich massiver Martensit vermuten, bei dem Pakete aus nahezu parallel angeordneten Martensitplatten vorhanden sind (4). Diese einzelnen Platten eines Paketes lassen sich nicht immer gut identifizieren (4). Bei den Silizium-haltigen Legierungen ist darüber hinaus das Gefüge der ersten und teilweise der letzten Schmelzbäder feiner als das der Übrigen, vergleiche mit Abbildung 15, während bei CP-Titan das Gefüge über den gesamten aufgeschmolzenen Probenbereich homogen erscheint. Bei allen Proben zeigt sich zudem, dass die thermisch beeinflusste Probentiefe, bestehend aus Schmelzbad und Wärmeeinflusszone, mit den ersten Laserbahnen zunimmt, bis eine nahezu konstante Tiefe erreicht ist.

Aufgrund des Vorliegens von  $Ti_5Si_3$  im Gusszustand von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au sind insbesondere die Ergebnisse der Multi-Track-Versuche dieser Legierung von Interesse, um unter den Bedingungen des LPBF-Druckes eine mögliche Wirkung von  $Ti_5Si_3$  als Kristallisationskeim der  $\beta$ -Phase und die Wirkung von Silizium auf die Erstarrung zu bewerten. Abbildung 16 (REM-Bilder, BSE-Detektor) zeigt das Gefüge der Legierung nach Durchführung der Multi-Track-Versuche im Bereich des ersten Schmelzbades nahe dem unaufgeschmolzenen Grundwerkstoff, Teilbild (a), und in der Mitte des aufgeschmolzenen Probenbereiches im Übergangsbereich zum Grundwerkstoff, Teilbild (b). Der rote Punkt im Insert (Übersichtsbild) zeigt dabei die ungefähre Lage des Mittelpunktes des mit höherer Vergrößerung aufgenommenen Gefügebildes. In Teilbild (a) sind zusätzlich zu den Martensitplatten ehemalige  $\beta$ -Korngrenzen erkennbar, die im Bild durch „ $\beta$ -KG“ gekennzeichnet sind. Zusätzlich dazu sind nahezu parallele Strukturen vorhanden,



**Abbildung 16: Gefüge (REM-Bilder, BSE-Detektor) von Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au nach Durchführung der Multi-Track-Versuche. (a) Gefüge des ersten Schmelzbades in der Nähe des unaufgeschmolzenen Grundwerkstoffes. (b) Gefüge in der Mitte des aufgeschmolzenen Probenbereiches im Bereich des Überganges zum Grundwerkstoff.**

die in Abbildung 16 (a) exemplarisch für ein ehemaliges  $\beta$ -Korn markiert sind. Diese Strukturen sind auch in den Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,1Si-0,1Au und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,7Si-0,1Au erkennbar. Es ist anzunehmen, dass es sich um Zellen einer zellulären Erstarrung handelt, was bedeuten würde, dass in den Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-(0,7/1,1/1,5)Si-0,1Au zu Beginn der Erstarrung des ersten Schmelzbades eine zelluläre Erstarrung vorläge, bei der gemäß Abschnitt 1.3.2 kolumnare und damit keine globularen ehemaligen  $\beta$ -Körner gebildet werden würden. Diese Feststellung muss nicht zwangsläufig bedeuten, dass bei CP-Titan und Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au keine zelluläre Erstarrung vorliegt: Die Zellen könnten durch einen fehlenden hohen lokalen Konzentrationsunterschied der Legierungselemente und des dadurch fehlenden unterschiedlichen Korrosionsangriffes bei der Probenpräparation lediglich nicht sichtbar sein. Bei einer zellulären Erstarrung wäre eine in-situ Bildung von  $Ti_5Si_3$  in den interzellulären, mit Silizium angereicherten Bereichen zwischen den einzelnen Zellen zu erwarten. Abbildung 16 (a) zeigt dafür keine Anzeichen. Die erkennbaren sehr feinen Hohlräume zwischen Martensitplatten sind bei allen Silizium-haltigen Legierungen vorhanden. Es ist davon auszugehen, dass es sich um Artefakte der metallographischen Probenpräparation durch eine zu lange Ätzzeit (bei martensitischen Gefügen ist i.d.R. eine längere Ätzzeit zur Gefügeanalyse notwendig), d.h. einen zu starken korrosiven Angriff und nicht um herausgeätzte Silizide handelt. Derartige Artefakte sind häufig zu beobachten. Bei der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au sind, wie in Abbildung 16 (b) erkennbar, auch Ausscheidungen einer weiteren Phase vorhanden, die jedoch nur im Bereich des Überganges zum Grundwerkstoff vorliegen. In den Schmelzbädern konnten Ausscheidungen nicht eindeutig festgestellt werden. Auf Basis des Gefüges der Legierung im erschmolzenen Zustand, siehe Abschnitt 3.2, ist davon auszugehen, dass es sich bei diesen Ausscheidungen um  $Ti_5Si_3$  handelt. EDX- oder Röntgenbeugungsanalysen zur Überprüfung dieser Annahme waren jedoch aufgrund der geringen Größe der Ausscheidungen bzw. des erneut durch den Laser aufgeschmolzenen Probenbereiches nicht möglich. Aufgrund ihrer Lage nahe dem unaufgeschmolzenem Grundwerkstoff ist davon auszugehen, dass es sich um übrig gebliebene Silizide des Grundgefüges handelt: Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, soll bei der Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si unter Gleichgewichtsbedingungen die  $Ti_5Si_3$ -Solvustemperatur zwischen  $\beta$ -Transus und der Solidustemperatur liegen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Silizide in der Wärmeeinflusszone unterhalb der Schmelzbäder in einem Bereich vorliegen, in dem die Temperatur während der Multi-Track-Versuche nicht (wesentlich) oberhalb der  $Ti_5Si_3$ -Solvustemperatur lag. Eine Temperatur oberhalb der  $Ti_5Si_3$ -Solvustemperatur kann

nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da auch die Auflösungskinetik der Silizide zu berücksichtigen ist.

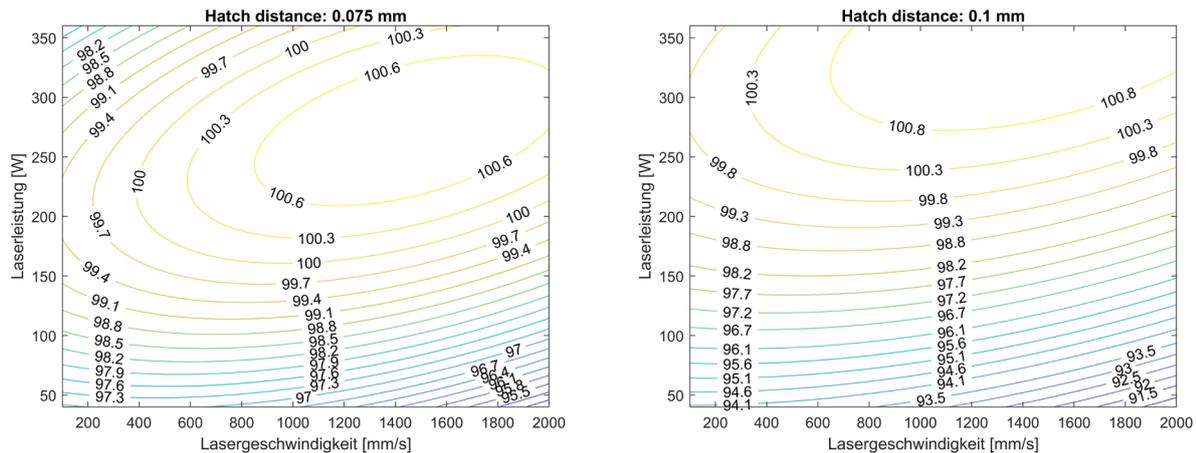
Es lässt sich zusammenfassend festhalten, dass für die Legierungen Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au unter den Bedingungen des LPBF-Druckes keine in-situ Bildung von  $Ti_5Si_3$  bzw. Siliziden nachgewiesen werden konnte. Grund dafür ist entweder ein zu geringer Silizium-Gehalt der Legierung oder die Ausscheidungskinetik der Silizide ist zu langsam. Gänzlich ausgeschlossen werden kann das Vorhandensein von  $Ti_5Si_3$  in den Schmelzbädern nicht, da diese u. U. sehr fein ausfallen könnten und daher möglicherweise selbst in REM-Bildern nicht identifizierbar wären. Für die hier untersuchten Legierungen scheint eine Wirkung von  $Ti_5Si_3$  als in-situ gebildeter Kristallisationskeim für in der Schmelze entstehende  $\beta$ -Körner zumindest unwahrscheinlich. Eine weitere Erhöhung des Silizium-Gehaltes ist nicht anzuraten, da davon auszugehen ist, dass sich bei einer Wärmebehandlung z. B. in Form einer heiß-isostatischen Pressens ein hoher Volumenanteil an Siliziden ausscheiden würde, was die Duktilität der Legierung deutlich herabsetzen kann. Zusätzlich ist aufgrund der erzielten Ergebnisse davon auszugehen, dass sich im Gefüge bestehende  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen im Schmelzbad auflösen und daher bei der nachfolgenden Erstarrung nicht als Kristallisationskeim zur Verfügung stehen. Dies macht auch einen erfolgreichen Einsatz von Pulvermischungen bestehend aus vorlegiertem Titanpulver und  $Ti_5Si_3$ -Pulver unwahrscheinlich.

### **3.4. LPBF-Drucke**

#### **3.4.1. CP-Titan**

Der LPBF-Druck von CP-Titan wurde bereits ausführlich in einer veröffentlichten Publikation analysiert und diskutiert (155), weswegen im Folgenden nur die wichtigsten Ergebnisse beschrieben werden.

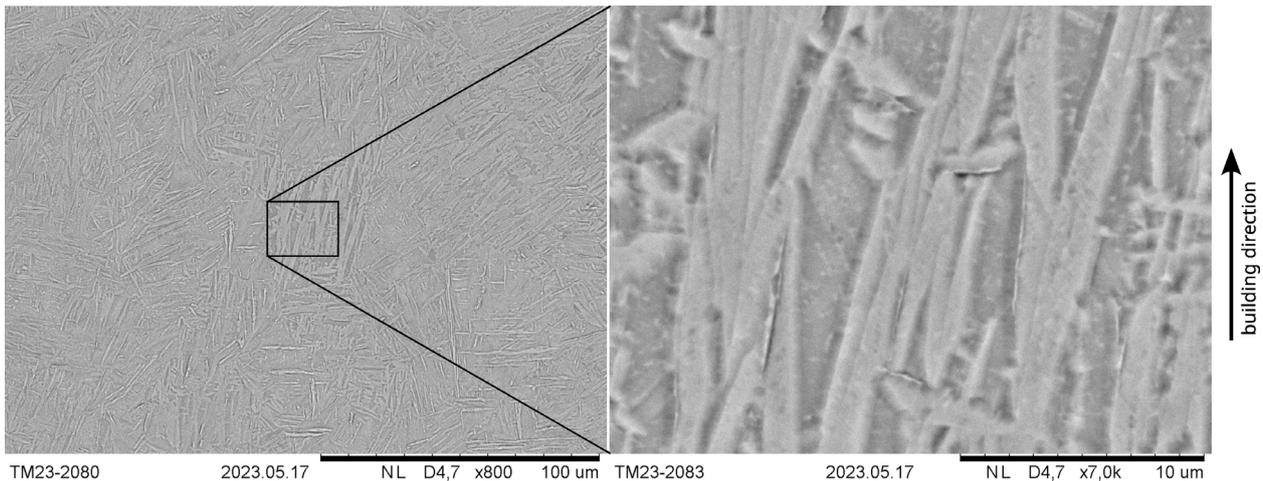
Im Rahmen von Druck 5, siehe Tabelle 2, konnten mit Hilfe des Doehlert-Designs ein Prozessparameterfenster aufgestellt und ein Satz an optimierten Volumen-Prozessparametern gefunden werden, mit dem kleine Proben (in der Größenordnung der gedruckten Würfelpuben mit Kantenlänge 10 mm) mit niedriger Porosität gedruckt werden können. Abbildung 17 zeigt beispielhaft das ermittelte Prozessparameterfenster als Isolinien der relativen Dichte für zwei verschiedene, feste hatch distances von 0,075 mm und 0,1 mm. Eine Dichte von über 100% ergibt sich rechnerisch durch die Regressionsanalyse. Bei dieser wurde die gedruckte Probe mit der höchsten erzielten Porosität von ca. 47% nicht berücksichtigt, da sich dadurch bessere Ergebnisse der Regressionsanalyse für die anderen Proben ergaben. Auf Basis von Abbildung 17 lässt sich schlussfolgern, dass die Laserleistung einen signifikanten Einfluss auf die erzielbare Dichte hat, auch wenn die Regressionsanalyse diese Schlussfolgerung nicht zwingend zulässt. Zusätzlich ist erkennbar, dass mehrere Prozessparametersätze zu einer hohen Dichte führen sollen. Diese Schlussfolgerung wird durch die Einzelergebnisse der gedruckten Proben des Doehlert-Designs unterstützt. Das ermittelte Prozessparameterfenster kann allerdings nicht im gesamten untersuchten Prozessparameterraum, siehe Tabelle 2, die tatsächlich erzielten Porositäten richtig wiedergeben. Beispielsweise ergibt sich für die Prozessparameter der bei der Regressionsanalyse nicht weiter berücksichtigten Probe eine prognostizierte Porosität von lediglich ca. 6% anstelle der gemessenen Porosität von ca. 47%. Da diese Kombination an Prozessparametern jedoch weit außerhalb des in der Praxis verwendeten Fensters liegt, kann diese Ungenauigkeit akzeptiert



**Abbildung 17: Für den LPBF-Druck von CP-Titan ermitteltes Prozessparameterfenster (Isolinien der relativen Dichte) für zwei feste hatch distances**

werden. Die Überprüfung des ermittelten, optimierten Volumen-Prozessparametersatzes mit einer Lasergeschwindigkeit von 1427 mm/s, einer Laserleistung von ca. 213 W und einer hatch distance von 0,058 mm im Rahmen des 8. Druckes, siehe Tabelle 2, ergab (unter Verwendung eines zusätzlich rotierenden Scanmusters, siehe nächsten Absatz) eine mittlere Porosität (arithmetisches Mittel) von ca. 0,02% bei einer höchsten gemessenen Porosität (Einzelmesswert) von ca. 0,09%. Zusätzliche Lichtmikroskopaufnahmen, die jedoch nicht in die Porositätsmessung einfließen, zeigten größere Poren, sodass anzunehmen ist, dass die tatsächliche Porosität der Probe höher als 0,02% ausfällt. Eine konisch mit den gleichen Prozessparametern gedruckte Probe wurde zusätzlich versuchsweise im Computertomographen auf das Vorliegen von Poren überprüft. Durch die vergleichsweise hohe Dichte von Titan sind derartige Analysen jedoch nur sehr eingeschränkt möglich. Innerhalb des Volumens der Probe waren fünf Poren bis zu einer Größe von etwa 30  $\mu\text{m}$  erkennbar, während am Rand – vermutlich hervorgerufen durch die Rand-Prozessparameter – zusätzliche Poren bis zu einer Größe von grob 100  $\mu\text{m}$  detektiert werden konnten.

Bei der Validierung der berechneten, optimierten Volumen-Prozessparameter wurde im Gegensatz zum LPBF-Druck zur Bestimmung des Prozessparameterfensters eine kontinuierliche Rotation des Streifenmusters der Scanstrategie, siehe Tabelle 2, verwendet. Hintergrund für diese Wahl war, dass eine derartige Rotation zu einer verringerten Porosität führen sollte (162). In Druck 6 wurde daher vor der Validierung der optimierten Prozessparameter zusätzlich untersucht, wie sich die Scanstrategie auf die Porosität als auch auf die Textur auswirkt. Auf Basis eines Parametersatzes, der im Rahmen des Doehlert-Designs verwendet wurde, wurden daher unterschiedliche Scanstrategien untersucht. Zusätzlich wurde eine Probe erneut mit dem Parametersatz des Anlagenherstellers gedruckt. Es zeigte sich, dass alle Proben eine erhöhte Porosität aufwiesen. Die Probe des Prozessparametersatzes, der bereits beim Doehlert-Design verwendet wurde, zeigte eine deutlich höhere Porosität von im Mittel ca. 0,49% gegenüber 0,06%. Möglicherweise ist der Grund für diese Verschlechterung, dass das Pulver zwischen den beiden Drucken nicht gesiebt und daher aufbereitet werden konnte. Eine Variation der Scanstrategie führt unter Berücksichtigung der ermittelten empirischen Standardabweichungen nicht zu einer signifikanten Änderung der Porosität. Es konnten mittlere Porositäten zwischen ca. 0,22 – 0,54% ermittelt werden (ohne Berücksichtigung des Parametersatzes des Anlagenherstellers). Ein positiver Effekt einer kontinuierlichen Rotation des Streifenmusters konnte daher nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen positiven Wirkung auf die Dichte und der bei porenreichen Proben des Doehlert-Designs aufgetretenen, in Aufbaurichtung gerichteten

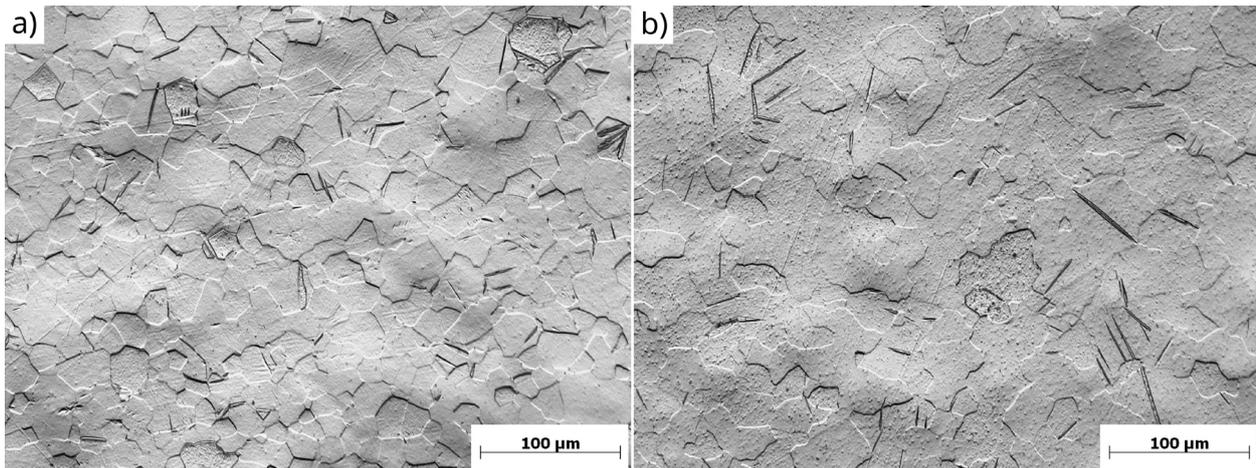


**Abbildung 18: Gefüge (REM-Bilder, BSE-Detektor) von CP-Titan im gedruckten Zustand (155)**

Porenstrukturen wurde eine derartige Rotation dennoch bei allen weiteren Drucken verwendet. Zusätzlich wurden an den Proben Texturmessungen mittels Röntgenbeugung durchgeführt, um den qualitativen und quantitativen Einfluss einer Variation der Scanstrategie auf die Textur bzw. Texturschärfe zu ermitteln. Qualitativ zeigte sich ein Einfluss der Scanstrategie auf die Lage der Pole in den Polfiguren. Bei gleicher Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance sind jedoch trotz unterschiedlicher Scanstrategien die ermittelten Texturindexe (nach Bunge) mit Werten von ca. 1,7 bzw. 1,8 gleich. Der niedrigste Texturindex von ca. 1,4 konnte bei der mit dem Parametersatz des Anlagenherstellers gedruckten Probe ermittelt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.6.2 beschrieben wurde, gelten die ermittelten Polfiguren und Texturindexe jedoch vermutlich nur für die jeweils untersuchte Schlieffebene und spiegeln daher u. U. nicht die Gesamttextur der Proben wieder. Es lässt sich dennoch festhalten, dass eine Variation der Scanstrategie bei gleicher Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance keinen feststellbaren Einfluss auf die Texturschärfe hatte.

Das Gefüge, welches unter Verwendung der optimierten Prozessparameter im gedruckten Zustand von CP-Titan vorliegt, ist in Abbildung 18 abgebildet. Es zeigt sich eine heterogene, nadel-förmige Gefügestruktur, die jedoch auch breitere Gefügebereiche aufweist, in denen bei niedrigerer Vergrößerung, siehe das linke Teilbild, keine weiteren Strukturen erkannt werden können. Bei höherer Vergrößerung, siehe rechtes Teilbild, zeigt sich hingegen, dass in den breiteren Gefügebereichen zumindest teilweise parallele feine Platten bzw. Nadeln vorliegen. Unter Verwendung der optimierten Prozessparameter liegt im gedruckten Zustand daher massiver Martensit vor. Aufgrund der sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten beim LPBF-Druck (17) ist ein martensitisches Gefüge zu erwarten gewesen. Dieser metastabile Martensit kann prinzipiell während des Druckes zerfallen (163). Für die beiden durchgeführten Drucke 8 und 9, siehe Tabelle 2, und den verwendeten Prozessparametersatz gibt es dafür in den Gefügebildern trotz der langen Druckzeit von ca. 43 h bei letzterem Druck jedoch keine Anzeichen.

Abbildung 19 zeigt zum Vergleich das Gefüge von konventionellem Stangenmaterial aus CP-Titan Grade 1, Teilabbildung (a), und aus CP-Titan Grade 4, Teilabbildung (b). In beiden Fällen liegt ein klassisches globulares Gefüge vor, welches durch ein Umformen mit anschließendem Rekristallisationsglühen erzielt wurde. In diesem rekristallisationsgeglühten Zustand wird das Material für z. B. Dentalimplantate eingesetzt. Es unterscheidet sich daher deutlich von den Gefügen, die im LPBF-gedruckten Zustand typischerweise bzw. unter der Verwendung der hier optimierten Prozessparameter vorliegen. Aktuelle Literatur legt jedoch nahe, dass über eine zyklische

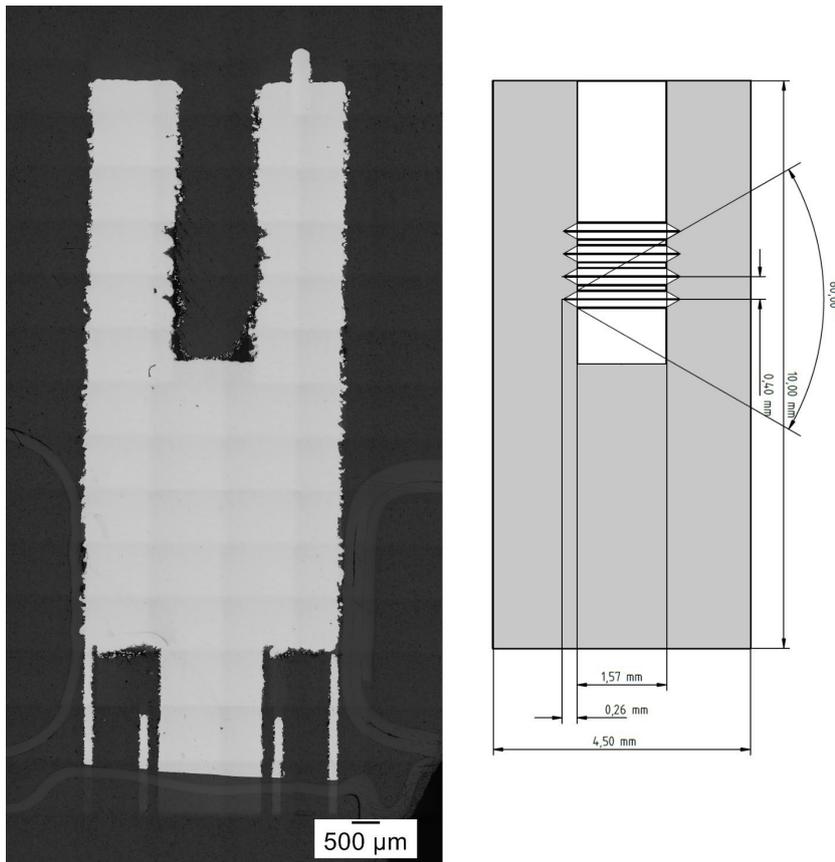


**Abbildung 19: Gefüge von konventionellem CP-Titan Grade 1 (a) und CP-Titan Grade 4 (b) Stangenmaterial**

Wärmebehandlung, die ggf. auch in-situ durch den LPBF-Prozess erfolgt, eine Globularisierung z. B. bei der Legierung Ti-6Al-4V erfolgen kann (41). In Abschnitt 3.5 werden die mechanischen Eigenschaften des gedruckten CP-Titan Grade 1 und des konventionellen Stangenmaterials gegenübergestellt.

Abbildung 20 zeigt den Querschnitt eines gedruckten Muster-Dentalimplantates (Panorama-Aufnahme, polierter Zustand) einschließlich eines Teils der Stützstrukturen und die zugehörige technische Zeichnung. Verwendet wurde der vom Anlagenhersteller zur Verfügung gestellte Prozessparametersatz. In Anlehnung an ein Gewinde, welches in der Sacklochbohrung eines realen Implantates zur Verschraubung des Abutments eingebracht sein kann, wurde eine abgewandelte Struktur ohne Gewindegänge gedruckt. Erkennbar ist, dass diese Strukturen beim LPBF-Druck nicht ausreichend wiedergegeben werden, um ein Abutment direkt mit dem gedruckten Implantat zu verschrauben. Es scheint daher grundsätzlich eine zerspanende Endbearbeitung notwendig zu sein, sofern keine konstruktive Anpassung erfolgt, die auf den LPBF-Druck maßgeschneidert ist. Zusätzlich zeigt sich eine vergleichsweise raue Oberfläche, deren Ausprägung von den verwendeten Randparametern abhängig ist. Im Vergleich zu den gedruckten Würfelproben ergaben sich keine weiteren Erkenntnisse durch den Druck des Muster-Dentalimplantates, da viele Aspekte (Gefüge, Porosität, Randeigenschaften) bereits mit den gedruckten einfachen Würfelproben untersucht werden konnten. Auf den Druck weiterer Muster-Dentalimplantate wurde daher mit wenigen Ausnahmen verzichtet.

Zur Untersuchung der Sauerstoffaufnahme während des LPBF-Druckes wurden im Rahmen von Druck 8 und 9, siehe Tabelle 2, zusätzlich jeweils zwei rechteckige Proben mit den Abmessungen von ca.  $3,65 \times 3,65 \times 8 \text{ mm}^3$  (ohne Berücksichtigung der zusätzlich gedruckten Stützstrukturen mit einer Höhe von 4 mm) unter Verwendung der optimierten Volumen-Prozessparameter (aber mit unterschiedlichen Randparametern, siehe Tabelle 2) gedruckt. Beide Proben wurden auf gegenüberliegenden Seiten der Substratplatte in Strömungsrichtung des Prozessgases positioniert. Aus ihnen wurde unmittelbar oberhalb der Stützstruktur jeweils eine Scheibe (Dicke ca. 1,1 mm) herausgetrennt, deren Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt am Helmholtz-Zentrum Hereon (Mitglied im PA) mittels des Heißgasextraktionsverfahrens bestimmt wurde. Die Bauteilbereiche unmittelbar oberhalb der gedruckten Stützstrukturen sind hierbei besonders von Interesse, da sie den höchsten Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt aufweisen sollten, da mit zunehmender Bauteilhöhe die Reinheit der Prozessgasatmosphäre steigen sollte. Durch die Analyse von lediglich zwei Proben pro Druck sind die Ergebnisse möglicherweise nicht vollständig repräsentativ für alle Proben, die während eines Druckes auf die Substratplatte gedruckt werden.



**Abbildung 20: Querschnitt eines aus CP-Titan Grade 1 gedruckten Muster-Dentalimplantates (Panorama-Aufnahme, polierter Zustand) und zugehörige technische Zeichnung. Im unteren Bereich des Implantates sind die zum Druck verwendeten Stützstrukturen zum Teil noch vorhanden.**

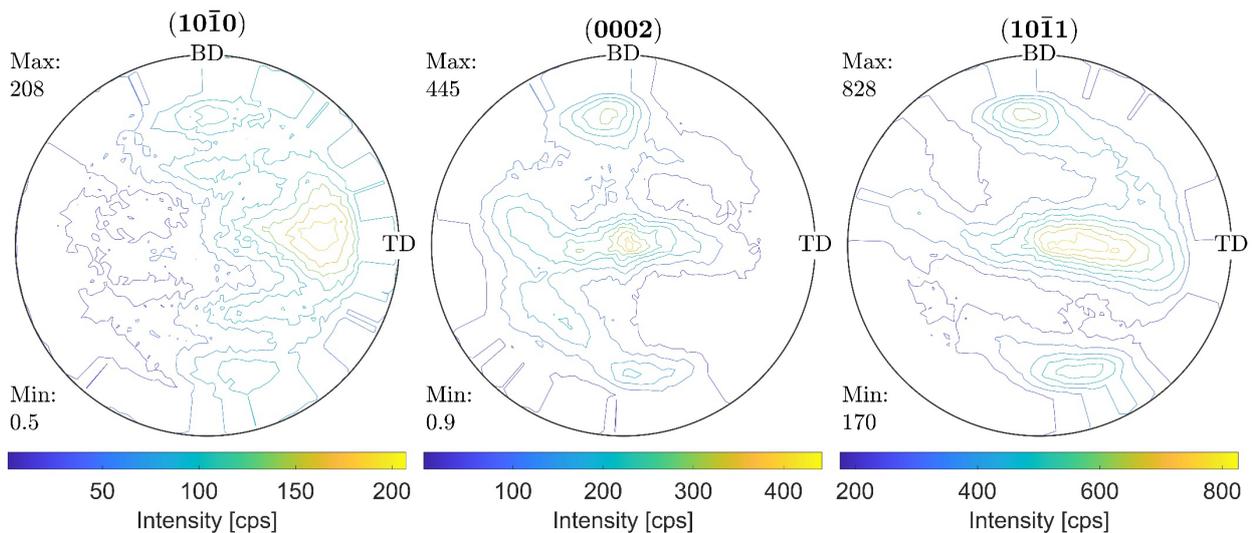
Die Ergebnisse zeigen dennoch, welche Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalte prinzipiell zu erwarten sind. Tabelle 5 listet die Ergebnisse (Mittelwert mit angegebener Standardabweichung) zusammen mit dem Sauerstoff-, Stickstoff und Wasserstoffgehalt des Ausgangspulvers gemäß dem erhaltenen Abnahmeprüfzeugnis EN 10204-3.1. Dieses Pulver wurde bei Druck 8 erstmals eingesetzt. Zu erkennen ist, dass der Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt bereits beim ersten Druck deutlich ansteigt und der zweite Druck des Pulvers (Druck 9) zu einer weiteren Erhöhung zu führen scheint. Dies betrifft insbesondere den Stickstoffgehalt, der sehr hoch ausfällt und die maximal erlaubten Stickstoffgehalte aller nach ASTM B348-13 standardisierten Titanlegierungen übersteigt (2). Für CP-Titan sind nach ASTM F67-13 je nach Grade maximal 0,03% oder 0,05% Stickstoff erlaubt (3). Die ermittelten Wasserstoffgehalte sind dabei unterhalb der zugelassenen Maximalwerte (3). Die chemische Zusammensetzung des Materials direkt oberhalb der Stützstruktur ist daher außerhalb des gemäß Norm für CP-Titan zulässigen Bereiches. Für Implantatanwendungen ist daher allein aus normativen Gesichtspunkten Titanpulver mit einer besonders niedrigen Stickstoff-Ausgangskonzentration notwendig, um nach dem LPBF-Druck den erlaubten Stickstoffgehalt der jeweiligen Legierung einzuhalten. Dies ist auch in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften zu berücksichtigen, da von einer Versprödung durch Stickstoff ausgegangen werden kann. Dies gilt ähnlich auch für den Sauerstoffgehalt, da dieser einen deutlichen Einfluss auf das mechanische Verhalten bzw. die mechanischen Eigenschaften hat (4), wie in Abschnitt 3.5 noch dargelegt wird, und gemäß Tabelle 5 bereits beim ersten Druck des Pulvers deutlich ansteigt. Nach dem ersten Druck übersteigt der Sauerstoffgehalt dadurch die Grenze von 0,18% für CP-Titan Grade 1 gemäß ASTM F67-13 und ist nahe dem maximal erlaubten Gehalt von 0,25% von CP-Titan Grade 2 (3). Ein vergleichbarer

Sauerstoffanstieg wurde beim LPBF-Druck von Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo nicht festgestellt. Darauf und auf die möglichen Gründe für die unterschiedliche Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme wird in Abschnitt 3.4.2 eingegangen. In Hinblick auf eine Zertifizierung des LPBF-Prozesses für den 3D-Druck von Implantaten lässt sich schlussfolgern, dass bezüglich der chemischen Zusammensetzung von gedruckten Implantaten umfassende Untersuchungen notwendig sind.

**Tabelle 5: Ergebnisse der gemessenen mittleren Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalte jeweils mit Angabe der Standardabweichung. Angegeben ist zusätzlich der Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt des Ausgangspulvers gemäß dem erhaltenen Abnahmeprüfzeugnis EN 10204-3.1.**

	Sauerstoff [ $\mu\text{g/g}$ ]	Stickstoff [ $\mu\text{g/g}$ ]	Wasserstoff [ $\mu\text{g/g}$ ]
Druck 8	2223 (153)	544 (33)	63 (3)
Druck 9	2394 (33)	668 (18)	70 (5)
Ausgangspulver	1500*	100*	10*
* gemäß erhaltenem Abnahmeprüfzeugnis EN 10204-3.1			

Zur Untersuchung der Textur, die nach dem LPBF-Druck von CP-Titan unter Verwendung des optimierten Volumen-Prozessparametersatzes vorliegt, wurden an insgesamt drei Proben zweier Drucke (Druck 8 und 9) Texturmessungen durchgeführt. Die Orientierung der jeweils untersuchten Schlieffebene war dabei unterschiedlich. Abbildung 21 zeigt beispielhaft die experimentellen, unvollständigen Polfiguren (Isolinien der gemessenen Intensität) einer Probe von Druck 9, bei der eine Ebene gemessen wurde, in der die Aufbaurichtung (Richtung „BD“) und die Gasstromrichtung (entgegengesetzt zur eingezeichneten Querrichtung „TD“) liegen. Die Texturmessungen wurden bis zu einem Kippwinkel von ca. 70° durchgeführt. Die zur Analyse und Aufbereitung der Messergebnisse verwendete Software zeichnet in den aufbereiteten Polfiguren jedoch auch Isolinien der Intensität für höhere Kippwinkel ein, siehe Abbildung 21. Qualitativ ist erkennbar, dass die drei untersuchten Netzebenenscharen eine Vorzugsorientierung aufweisen, d. h., dass eine Textur vorliegt. Dies lässt sich auch für die beiden anderen untersuchten Proben feststellen. Bei Vergleich der drei Proben zeigt sich allerdings, dass trotz gleicher Volumen-Prozessparameter Unterschiede in der Textur bzw. in der Lage der Pole der Netzebenenscharen vorliegen. Diese Texturunterschiede können durch eine Kombination aus messtechnischen (Messstatistik: zu geringe Anzahl an „gemessenen“ ehemaligen  $\beta$ -Körnern) und kristallographischen Ursachen (Unterschiedliche kristallographische Orientierung der ehemaligen  $\beta$ -Körner bei Einhaltung der typischen Orientierung  $\langle 100 \rangle_{\beta} ||$  Aufbaurichtung (17), Symmetrie der  $\beta$ -Elementarzelle und Umwandlung unterschiedlicher Netzebenen bei der  $\beta$  zu  $\alpha$  Umwandlung gemäß der Burgers-Beziehung) resultieren. Weitere Einflüsse auf die Messergebnisse wurden bereits in Abschnitt 2.6.2 beschrieben. Es ist daher grundsätzlich davon auszugehen, dass unterschiedliche Schlieffebenen derselben Probe unterschiedliche Polfiguren aufweisen, Polfiguren wie in Abbildung 21 daher nicht die Gesamttextur einer Probe widerspiegeln sondern nur die Textur der untersuchten Schlieffebene bzw. des mit der Röntgenstrahlung analysierten Volumens. Anhand einer ODF-Analyse konnte für die in Abbildung 21 dargestellten Polfiguren ein Texturindex (nach Bunge) von ca. 2,2 berechnet werden. Grundsätzlich kann dieser Texturindex nach Bunge einen Wert zwischen 1 (texturfreie Probe) und unendlich (idealer Einkristall) annehmen (142). Bei den beiden anderen untersuchten Proben wurde ein Texturindex von ca. 1,7 und 1,9 bestimmt. Analog zu den qualitativen Polfiguren werden die bestimmten Texturindexe nur für die untersuchten Schlieffebenen bzw. die analysierten Volumina gültig sein und nicht die jeweilige Texturschärfe der Gesamtprobe wiedergeben, vergleiche mit Abschnitt 2.6.2. Aufgrund der Ergebnisse ist dennoch davon auszugehen, dass LPBF-gedrucktes CP-Titan mit den hier verwendeten Prozessparametern keine scharfe Textur aufweist, die Anisotropie daher vergleichsweise gering ausfallen sollte. Dies zeigt sich



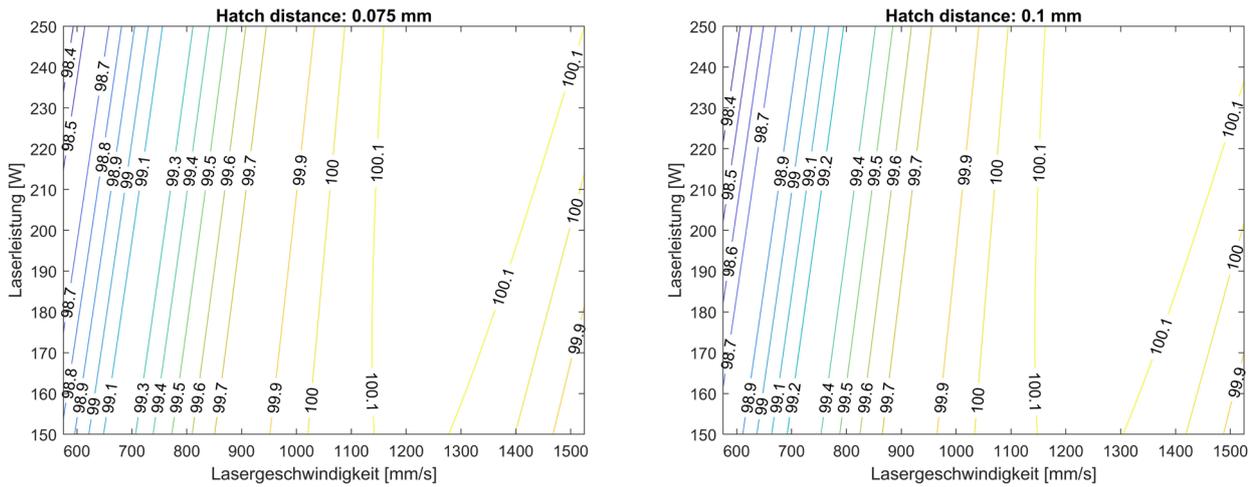
**Abbildung 21: Experimentelle, unvollständige Polfiguren einer CP-Titan Probe gedruckt mit optimierten Volumen-Prozessparametern**

auch in den durchgeführten Zugversuchen, siehe Abschnitt 3.5. Auch Wysocki et al. (27) konnten bei ihren LPBF-Drucken einen sehr geringen Texturindex von CP-Titan erzielen, anisotrope mechanische Eigenschaften waren aber dennoch vorhanden. Auch Li et al. (28) konnten nach ihren Aussagen CP-Titan mit einer geringen Textur und isotropen mechanischen Eigenschaften drucken, die Texturanalysen und mechanischen Versuche (Druckversuche) scheinen allerdings wenig umfassend gewesen zu sein.

### 3.4.2. Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo

Analog zu CP-Titan wurde für Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo zunächst über ein Doehlert-Design eine Volumen-Prozessparameteroptimierung durchgeführt, um eine möglichst hohe relative Dichte im gedruckten Zustand zu erzielen. Dafür wurde versucht, die bei CP-Titan verwendete Versuchsreihe (Druck 5, Tabelle 2) zu wiederholen mit Ausnahme von Anpassungen der Druckeinstellungen der Bauteilränder. Beim LPBF-Druck zeigte sich jedoch, dass u. A. die Prozessierbarkeit des Pulvers bzw. der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo sich deutlich von CP-Titan unterscheidet. Aufgrund einer zu starken Spritzerbildung als auch der Beschädigung der Beschichterlippe durch hochstehende Kanten musste der Druck von mehreren Proben abgebrochen und das Doehlert-Design daher angepasst werden. Aufgrund dessen wurde u. a. der untersuchte experimentelle Raum verkleinert, siehe Tabelle 2 (Druck 11).

Bereits die Mehrzahl der untersuchten Prozessparametersätze des angepassten Doehlert-Designs führten zu einer hohen relativen Dichte im gedruckten Zustand: Lediglich drei Proben wiesen eine Porosität von im Mittel mehr als 0,1% auf. Die höchste gemessene Porosität betrug lediglich ca. 1,7%. Die durchgeführte Regressionsanalyse zur Ermittlung einer Gleichung, die die zu erwartende Porosität bzw. relative Dichte in Abhängigkeit der Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance beschreibt, führt zu einem ungefähren  $R^2$ -Wert bzw. korrigierten  $R^2$ -Wert von sehr guten 0,99 bzw. 0,97 mit einem größten Residuum (Unterschied zwischen berechneter und tatsächlicher Porosität) von lediglich ca. 0,1%. Die ermittelte Regressionsgleichung gibt die gemessenen Porositäten daher sehr gut wieder. Die p-Werte der Regressionskoeffizienten, die andeuten, ob der entsprechende Term einen signifikanten Einfluss auf die Porosität hat (164) fallen insbesondere für den linearen und quadratischen Term der Lasergeschwindigkeit sehr

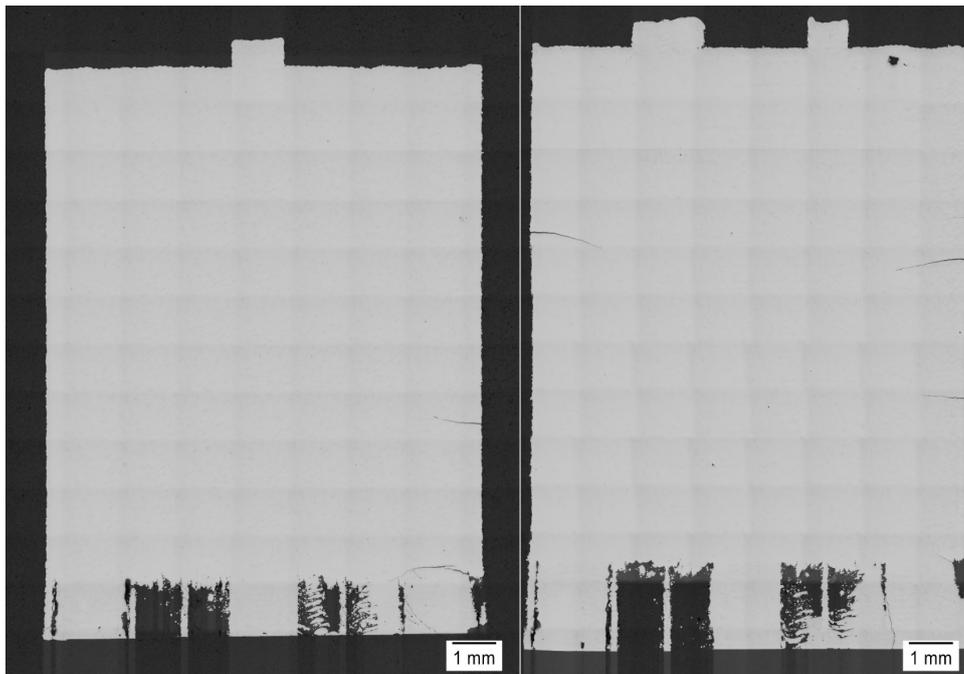


**Abbildung 22: Für den LPBF-Druck von Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo ermitteltes Prozessparameterfenster (Isolinien der relativen Dichte) für zwei feste hatch distances**

niedrig aus und zeigen damit, dass die Lasergeschwindigkeit beim Druck einen deutlichen Einfluss hat. Dies zeigt sich visuell in Abbildung 22, in der das ermittelte Prozessparameterfenster als Isolinien der zu erwartenden relativen Dichte für zwei diskrete hatch distances von 0,075 mm und 0,1 mm dargestellt ist. Die deutlichen Unterschiede zum Prozessparameterfenster von CP-Titan, vergleiche mit Abbildung 17 (man beachte die unterschiedliche Einteilung der Abszisse und Ordinate), legen nahe, dass beide Pulver bzw. Legierungen eine unterschiedliche Prozessierbarkeit im LPBF-Druck aufweisen. Dies zeigt, dass zumindest bei großen Unterschieden in der Legierungszusammensetzung oder der eingesetzten Pulver eine erneute Prozessparameteroptimierung notwendig sein kann. Das ermittelte Prozessparameterfenster gibt allerdings nicht in allen Fällen die tatsächlich erzielte relative Dichte bzw. Porosität exakt wieder. Dies zeigt Abbildung 23. In Teilbild (a) ist der metallographische Schliff (polierter Zustand) einer Probe zu sehen, bei der ein Randbereich (Hülle) mit anderen Prozessparametern gedruckt wurde als der Kern der Probe. Die Parameter der Hülle sind in Teilbild (b) in das für die Legierung ermittelte Prozessparameterfenster eingezeichnet (roter Punkt). Gemäß dem Ergebnis der Regressionsanalyse sollte sich eine relative Dichte von mehr als 99% ergeben. Der metallographische Schliff zeigt jedoch, dass die „Hülle“ zahlreiche Poren aufweist. Das ermittelte Prozessparameterfenster gibt daher nicht für alle Kombinationen aus Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und hatch distance die tatsächliche Porosität richtig wieder. Dies zeigt sich auch bei der Berechnung des stationären Punktes der ermittelten Regressionsgleichung, der den Prozessparametersatz ergeben soll, bei dem die relative Dichte maximal ist: Dieser stationäre Punkt liegt rechnerisch bei einer negativen Laserleistung und daher bei einem physikalisch unsinnigen Wert. Möglicherweise war der in der Versuchsreihe mit dem Doehlert-Design untersuchte experimentelle Raum zu klein, um hohe Porositäten z. B. in Folge von zu niedriger Laserleistung (Anbindungsfehler) richtig wiederzugeben.

Auf Basis des ermittelten Prozessparameterfensters und weiteren Überlegungen wurde ein Volumen-Prozessparametersatz als Ergebnis der Optimierung festgelegt. Gewählt wurde eine Laserleistung von 250 W, eine hatch distance von 0,12 mm und eine Lasergeschwindigkeit von 1372 mm/s. Die bereits beim Doehlert-Design verwendete Rotation des Scanmusters wurde beibehalten. Zur Validierung dieser Parameter wurden mehrere Würfel mit diesen Einstellungen gedruckt (Druck 12 aus Tabelle 2) und zwei Proben, die an unterschiedlichen Positionen auf der Substratplatte positioniert waren, auf ihre Porosität hin untersucht. Abbildung 24 zeigt die metallographischen Schlässe beider Proben im polierten Zustand. Bei ihnen konnte eine mittlere Porosität von ca. 0,03 bzw. 0,02% bei einer jeweils maximal gemessenen Porosität

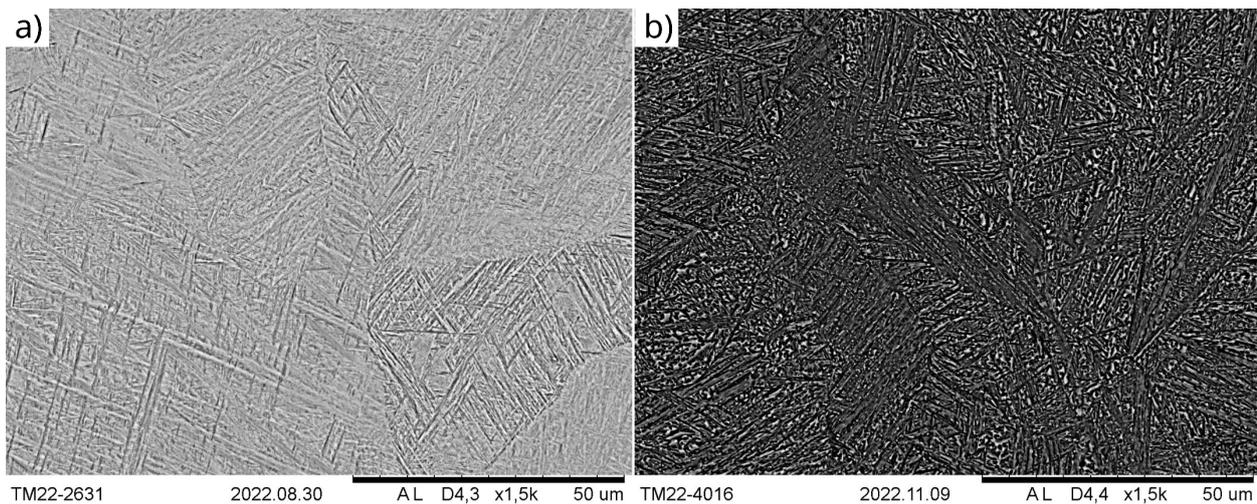




**Abbildung 24: Metallographischer Schliff (polierter Zustand) der zur Validierung des ermittelten, optimierten Volumen-Prozessparametersatzes gedruckten Proben**

identifizierbar. Dennoch lassen sich teilweise kolumnar in Aufbaurichtung orientierte ehemalige  $\beta$ -Körner erkennen. Die  $\beta$ -Korngröße scheint sehr heterogen auszufallen mit feinen als auch größeren  $\beta$ -Körnern. Letztere scheinen eine Länge oder Breite von mehr als 100  $\mu\text{m}$  aufzuweisen. Im Bereich der gedruckten Stützstruktur und des Überganges zum Volumen (erste gedruckte Lagen) der Probe in direkter Angrenzung zu oder oberhalb von während des Druckes unaufgeschmolzenen Pulverpartikeln liegen teilweise globulare Körner vor. Anzunehmen ist, dass deren Bildung auf geänderte Erstarrungsbedingungen in diesen Probenbereichen zurückzuführen ist, die eine globular-dendritische Erstarrung begünstigt haben. Denkbar wäre z. B. ein geringerer Temperaturgradient in Folge einer Wärmeableitung über unaufgeschmolzene Pulverpartikel. Nicht ausgeschlossen werden können Einflüsse der Prozessparameter der Stützstruktur, die sich von den Volume-Parametern der Probe unterscheiden. Signifikante Gefügeunterschiede der letzten aufgeschmolzenen Pulverlage zum Gefüge in der Mitte der Probe durch eine mögliche in-situ Wärmebehandlung während des Druckes sind nicht vorhanden. Aussagen zur Erstarrung der einzelnen Schmelzbäder in der letzten prozessierten Pulverlage sind nicht möglich, da die ehemaligen  $\beta$ -Körner nicht eindeutig identifizierbar sind. Die Härte der beiden zur Validierung der Prozessparameter gedruckten Proben fällt mit im Mittel 431 bzw. 429 HV10 sehr hoch aus.

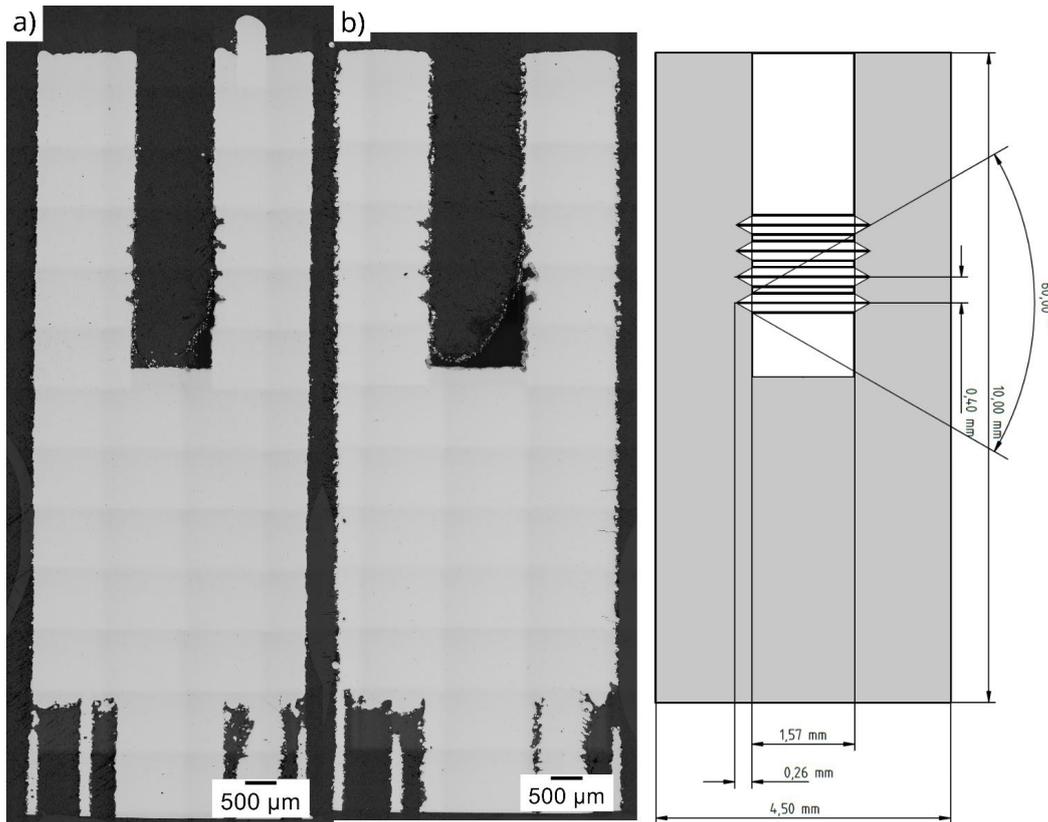
Abbildung 25 (b) zeigt das Gefüge nach Durchführung einer anschließenden Spannungsarmglühung unter Schutzgas bei 700°C für 90 min mit Ofenabkühlung. Die in Abschnitt 3.5 beschriebenen Zugversuche wurden in diesem Zustand durchgeführt. Verglichen mit dem Gefüge nach dem LPBF-Druck, siehe Abbildung 25 (a), liegt deutlich  $\beta$ -Phase vor. Die  $\beta$ -Körner sind teilweise sehr fein und bilden im Wesentlichen keine ausgeprägten, langen  $\beta$ -Säume entlang von  $\alpha$ -Lamellen, sodass zwar ein Martensitzerfall eingeleitet hat, jedoch deutliche Unterschiede zu den in Abschnitt 3.6 beschriebenen Gefügen bzw. zu einem lamellaren Gefüge vorliegen. Teilweise sind jedoch auch größere  $\beta$ -Körner und  $\beta$ -Strukturen mit komplizierterer Geometrie vorhanden. Die Härte beträgt im Mittel 390 bzw. 394 HV10 (zwei geprüfte Proben) und ist damit niedriger als die Härte im gedruckten Zustand, jedoch höher als die der in Abschnitt 3.6 untersuchten Gefüge.



**Abbildung 25: Gefüge (REM-Bilder, BSE-Detektor) der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo im mit optimierten Prozessparametern gedruckten Zustand (a) und nach einem anschließenden Spannungsarmglühen unter Schutzgas bei 700°C für 90 min mit Ofenabkühlung (b) jeweils in der Mitte der Probe**

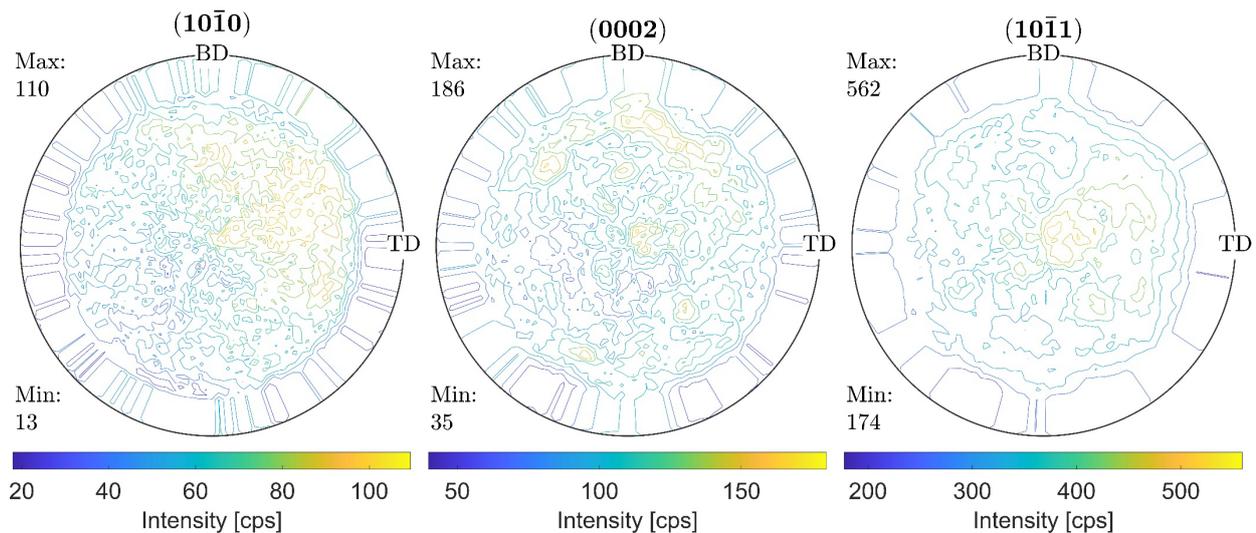
Abbildung 26 zeigt die Schriffe zweier gedruckter Muster-Dentalimplantate mit der zugehörigen technischen Zeichnung. Beide Implantate wurden mit dem optimierten Volumen-Prozessparametersatz, aber unterschiedlichen Rand-Parametern gedruckt. Mit Ausnahme von vereinzelt Porositäten (möglicherweise auch oberflächliche Rückstände) liegt qualitativ eine hohe relative Dichte vor. Deutlich zu erkennen ist der Einfluss der Rand-Prozessparameter – in diesem Fall einer verringerten Laserleistung, vergleiche die Einstellungen von Druck 13 und 14 aus Tabelle 2 – auf die Oberflächenqualität, die in Teilbild (a) (höhere Leistung) deutlich besser ausfällt. Das Implantat aus Teilbild (b) weist zusätzlich kleinere Risse auf der rechten Seite auf. Diese könnten auch beim linken Implantat, jedoch nicht in der untersuchten Schriftebene vorliegen, vergleiche mit Abbildung 24. Erwartungsgemäß konnten auch bei Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo analog zu CP-Titan, siehe Abbildung 20, die Strukturen der Sacklochbohrung, die ein Gewinde nachstellen sollten, nicht gut gedruckt werden. Es zeigt sich daher erneut, dass für derartige Strukturen eine zerspannende Endbearbeitung notwendig ist, sofern die Verbindung des Abutments mit dem Implantat nicht konstruktiv angepasst wird. Auffällig ist, dass die Abmessungen des in Abbildung 26 (a) gedruckten Muster-Dentalimplantates – insbesondere die Gesamtbreite als auch der Durchmesser der Sacklochbohrung – deutlich zu gering ausfallen. Möglich ist, dass dieses Implantat bei der metallographischen Probenpräparation nicht genau bis zur Mitte heruntergeschliffen wurde. Die Abmessungen des Implantates aus Teilabbildung (b) weisen hingegen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Soll-Abmessungen der technischen Zeichnung auf. Alternativ könnten (zusätzlich) Feineinstellungen der Druckparameter einen Einfluss haben, die im Rahmen von praxisnahen Druckversuchen angepasst werden müssen.

Analog zu LPBF-gedrucktem CP-Titan, siehe die Ausführungen in Abschnitt 3.4.1, wurde an gedruckten Proben aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo der Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt am Helmholtz-Zentrum Hereon (Mitglied im PA) mittels des Heißgasextraktionsverfahrens bestimmt. Die beiden Proben (Druck 12 aus Tabelle 2) wurden mit dem ermittelten, optimierten Volumen-Prozessparametersatz gefertigt und waren auf gegenüberliegenden Seiten der Substratplatte in Richtung der Gasströmung platziert, um einen Positionseinfluss bzw. Einfluss der Gasströmung berücksichtigen zu können. Das analysierte Probenmaterial wurde dicht oberhalb der gedruckten Stützstrukturen der Proben entnommen und sollte daher den höchsten Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt aufweisen. Da lediglich an zwei Probenstückchen Messungen durchgeführt wurden, sind die Ergebnisse u. U. nicht repräsentativ für alle auf die



**Abbildung 26: Querschnitt zweier aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckter Muster-Dentalimplantate (Panorama-Aufnahmen, polierter Zustand) und zugehörige technische Zeichnung. Die Implantate wurden mit den optimierten Volumen-Prozessparametern, aber unterschiedlichen Rand-Prozessparametern gedruckt. Im unteren Bereich der Implantate sind die zum Druck verwendeten Stützstrukturen zum Teil noch vorhanden. Implantat (a): Druck 13 und Implantat (b): Druck 14, siehe Tabelle 2.**

Substratplatte gedruckten Proben. Für den Druck wurde bis dato ungenutztes, lediglich vorab gesiebt Pulver der Legierung verwendet, sodass die Messergebnisse die Aufnahme bei erstmaliger Verwendung von neuem Pulver widerspiegeln. Ermittelt wurde ein Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt von im Mittel 6641  $\mu\text{g/g}$ , 254  $\mu\text{g/g}$  bzw. 48  $\mu\text{g/g}$  bei einer empirischen Standardabweichung von 38  $\mu\text{g/g}$ , 12  $\mu\text{g/g}$  bzw. 8  $\mu\text{g/g}$ . Im Vergleich zu CP-Titan, siehe Abschnitt 3.4.1, ist deutlich ersichtlich, dass die Sauerstoffaufnahme gegenüber dem Ausgangspulver – wenn überhaupt – sehr gering ausfällt, da dieses gemäß Abnahmeprüfzeugnis EN 10204-3.1 einen Sauerstoffgehalt von 0,660% aufwies. Die gemessenen höheren Sauerstoffgehalte können auch auf eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Pulverpartikel zurückzuführen sein, denn eine perfekte homogene chemische Zusammensetzung des Pulvers ist nicht zu erwarten. Demgegenüber stieg der Stickstoffgehalt von 0,004% auf ca. 0,0254% deutlich an, liegt allerdings weiterhin unter dem Grenzwert von 0,03% bzw. 0,05% von CP-Titan Grade 1 bzw. 4 gemäß ASTM F67-13 (3). Auch der Wasserstoffgehalt ist mit ca. 0,005% unter dem Grenzwert der ASTM F67-13 (3). Die niedrigere Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme von Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gegenüber CP-Titan im jeweils durchgeführten Druck kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist davon auszugehen, dass sowohl die Prozessparameter als auch die Anzahl der auf die Substratplatte gedruckten Proben den Sauerstoff- und Stickstoffgehalt beeinflussen. Letzteres bestimmt, wie viel Material den verbliebenen Restsauerstoff und -stickstoff in der Prozesskammer aufnehmen kann, bevor die Stützstrukturen fertig gedruckt und die eigentlichen Bauteile erzeugt werden. In diesem Fall unterschieden sich die ausgewerteten Druckjobs von CP-Titan und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo sowohl in den Prozessparametern als auch in den



**Abbildung 27: Experimentelle, unvollständige Polfiguren einer Probe aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckt mit optimierten Volumen-Prozessparametern**

gedruckten Proben. Auf ähnliche Weise werden voraussichtlich die Stützstrukturen (Art, Anzahl und Höhe) und die Reinheit der Prozessatmosphäre bei Start des Druckvorganges die Ergebnisse beeinflussen. Bezüglich der Sauerstoffaufnahme ist zusätzlich denkbar, dass die verwendeten Pulver z. B. in Form des Grades der Voroxidation der einzelnen Partikel oder der Partikelgröße einen Einfluss haben. Für eine industrielle Anwendung des LPBF-Druckes für die Herstellung von Implantaten oder Abutments muss der Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt daher an praxisnahen Versuchen (festgelegte Anzahl an gedruckten Dentalimplantaten auf der Substratplatte, festgelegte Prozessparameter und festgelegtes Pulver) ermittelt werden.

An einer der beiden Proben, die zur Validierung der ermittelten, optimierten Prozessparameter gedruckt wurden, wurde zusätzlich eine Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung durchgeführt. In diesem Zustand konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gefügeanalyse lediglich  $\alpha$ -Phase nachgewiesen werden. Anhand der Intensitätsverhältnisse der  $\alpha$ -Peaks zeigt sich, dass die Probe keine signifikante Textur aufweisen sollte. Dies ergibt sich zusätzlich durch die Ergebnisse der an beiden Proben durchgeführten Texturmessungen. In Abbildung 27 sind die ermittelten unvollständigen Polfiguren der  $\{10\bar{1}0\}$ -,  $\{0002\}$ - und  $\{10\bar{1}1\}$ -Netzebenenscharen einer der beiden Proben dargestellt für eine Ebene, in der die Aufbauaufrichtung (Richtung „BD“) und die Gasstromrichtung (entgegengesetzt zur eingezeichneten Querrichtung „TD“) liegen. Angemerkt sei, dass in den Polfiguren aufgrund der zur Auswertung verwendeten Software auch Intensitäten für Kippwinkel von mehr als  $70^\circ$  eingezeichnet sind, die Texturmessungen jedoch nur bis zu diesem Winkel durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den Polfiguren von CP-Titan, vergleiche mit Abbildung 21, wird deutlich, dass qualitativ keine ausgeprägten Pole vorhanden sind. Dies gilt analog auch für die zweite untersuchte Probe der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, auch wenn sich die Polfiguren qualitativ unterscheiden. Quantitativ konnte in beiden Fällen eine Texturindex (nach Bunge) von ca. 1,2 ermittelt werden. Wie bereits in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, sind die qualitativen und quantitativen Ergebnisse jedoch ggf. nur für die untersuchten Schlifflinien bzw. untersuchten Probenvolumina gültig. Eine Aussage zur Textur der Gesamtprobe ist nicht eindeutig möglich. Dennoch ist auf Basis der Ergebnisse davon auszugehen, dass Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo im mit optimierten Prozessparametern gedruckten Zustand keine signifikante Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften aufweist.

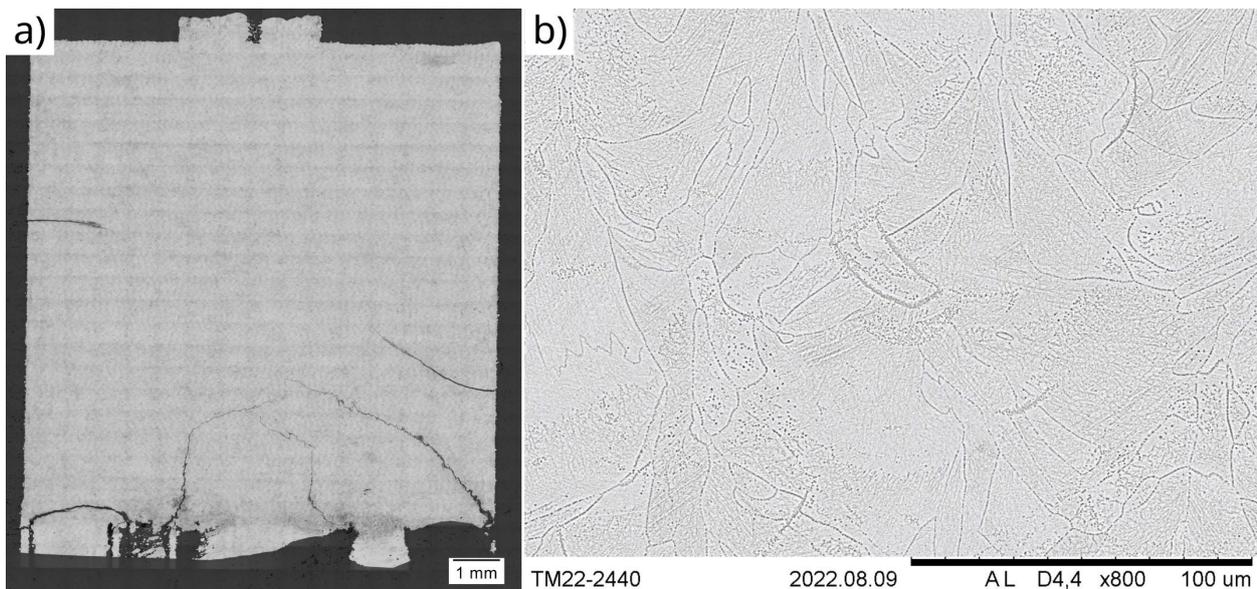
### 3.4.3. Pulvermischungen

#### 3.4.3.1. Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B

Die REM-Analyse der Pulvermischung der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B, die aus elementarem Bor-Pulver und vorlegiertem Pulver der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo hergestellt wurde, zeigte, dass die Pulverdurchmischung prinzipiell erfolgreich war, eine homogene Mischung jedoch nicht erzielt werden konnte: Zum einen konnten größere Bor-Teilchen oder Strukturen mit einer Größe von mehr als 2 µm (Größe der Bor-Partikel gemäß Analysezertifikat) identifiziert werden. Möglicherweise lassen sich diese auf die Bildung von Agglomeraten zurückführen. Zum anderen waren Anzeichen für lokale Anreicherungen von Bor-Teilchen vorhanden. Beim Aufschmelzen der Pulverschichten könnten daher lokal unterschiedliche Bor-Gehalte vorliegen mit entsprechend lokalen Effekten z. B. auf die Erstarrung oder das Gefüge.

Abbildung 28 (a) zeigt eine Panorama-Aufnahme (geätzter Zustand) einer mit den optimierten Prozessparametern der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckten Probe dieser Pulvermischung. Erkennbar ist eine ausgeprägte Rissbildung mit teilweise stark verzweigten Rissen, die auf einen kristallographischen Rissfortschritt hindeuten. Bei der detaillierten Gefügeauswertung zeigten sich zwei Stellen, an denen der Rissfortschritt erkennbar entlang ehemaliger  $\beta$ -Korngrenzen erfolgte, die aufgrund dessen Schwachstellen im Gefüge sein könnten. Im Gegensatz zu CP-Titan und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo sind die ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen als auch teilweise die einzelnen Schmelzbäder sehr gut zu erkennen. Stellenweise sind Bereiche vorhanden, in denen der Ätzangriff durch das Ätzmedium der metallographischen Probenpräparation örtlich ausgeprägter ist, beispielsweise in der Mitte von Abbildung 28 (b), das ein REM-Bild (BSE-Detektor) des Gefüges im Bereich der Mitte der Probe zeigt. Möglicherweise ist ein lokal erhöhter Bor-Gehalt dafür verantwortlich, was gemäß der oben beschriebenen Analyse der Pulvermischung nicht auszuschließen ist. In Bezug auf Ti-6Al-4V konnten Ebel et al. (165) eine – wenn auch geringfügige – Verringerung der Korrosionsbeständigkeit der Legierung durch Bor ermitteln. Möglicherweise hat auch die (lokale) Ausscheidung von TiB einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit (165), derartige Ausscheidungen konnten in REM-Aufnahmen jedoch nicht identifiziert werden. Auch die an einer (anderen) Probe durchgeführte Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung ergab keine Hinweise auf das Vorliegen von TiB im gedruckten Zustand. Zusätzlich sind im Gefüge der in Abbildung 28 dargestellten als auch in anderen Proben Partikel vorhanden, die vermutlich unaufgeschmolzene Bor-Partikel oder -Agglomerate sein werden.

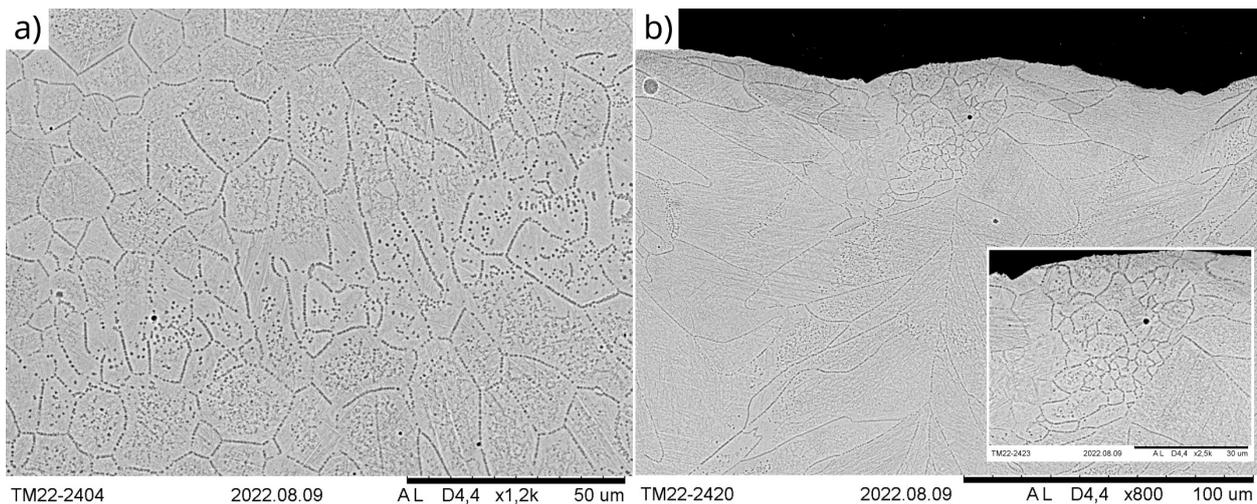
Das REM-Bild in Abbildung 28 (b) zeigt ein martensitisches Gefüge mit deutlich ausgeprägten ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen (Aneinanderkettung einzelner „Löcher“), was vermutlich durch einen Lochfraß des Ätzmediums der metallographischen Probenpräparation hervorgerufen wurde. Teilweise liegen sehr feine ehemalige, rundliche  $\beta$ -Körner vor. Im Wesentlichen weisen die Körner jedoch eine längliche Orientierung in Erstarrungsrichtung einzelner Schmelzbäder oder in Aufbaurichtung des LPBF-Druckes auf. Im direkten Vergleich zur mit den gleichen Prozessparametern gedruckten Probe der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, vergleiche mit Abbildung 25 (a) (man beachte die unterschiedlichen Vergrößerungen bzw. Maßstäbe), ist eine höhere Anzahl von ehemaligen  $\beta$ -Körnern vorhanden. Gemäß der an einer anderen Probe durchgeführten Phasenanalyse könnte in Übereinstimmung mit den Beugungsexperimenten von FE 2 zusätzlich zu Martensit auch  $\beta$ -Phase im Gefüge vorliegen, da im betreffenden Winkelbereich des Hauptpeaks der  $\beta$ -Phase ein erhöhtes Untergrundrauschen im Diffraktogramm vorliegt, was weder TiB



**Abbildung 28: L-PBF-gedruckte Probe der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B im gedruckten Zustand (optimierte Prozessparameter der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo). (a) Panorama-Aufnahme im geätzten Zustand. (b) REM-Bild (BSE-Detektor) des Gefüges im Bereich der Mitte der Probe.**

noch  $\alpha$ -Titan, elementarem  $\beta$ -Bor oder dem Einbettmittel zugeordnet werden kann. Dies ist ein Unterschied zu den Ergebnissen an der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, bei der bei Beugungsexperimenten an einer mit den optimierten Prozessparametern gedruckten Probe lediglich  $\alpha$ - bzw.  $\alpha'$ -Phase nachgewiesen werden konnte, siehe Abschnitt 3.4.2. Das Legierungselement Bor soll jedoch als  $\alpha$ -Stabilisator wirken (166), sofern aufgrund der geringen Löslichkeit des Elementes in Titan (125) und der geringen Menge in der Legierung überhaupt von einem nennenswerten Effekt auf die Stabilität der  $\alpha$ -Phase ausgegangen werden kann. Sofern tatsächlich  $\beta$ -Phase im Gefüge vorhanden ist, kann diese grundsätzlich entweder aus einem in-situ Martensitzerfall oder aus einer unvollständigen martensitischen Umwandlung während der Abkühlung resultieren. Die in Aufbaurichtung der Probe durchgeführte Härteprüfung ergab mit Einzelmesswerten zwischen 447 und 457 HV10 jedoch keine signifikanten örtlichen Härteunterschiede, die auf einen Martensitzerfall hindeuten würden. Auch anhand von hochauflösenden REM-Aufnahmen der Probe lässt sich nicht eindeutig feststellen, ob  $\beta$ -Körner zwischen Martensitplatten vorliegen. Stellenweise deuten sich  $\beta$ -Körner an, eine eindeutige Unterscheidung von sonstigen Gefügebestandteilen bzw. Gefügemerkmalen ist jedoch nicht möglich. Ob tatsächlich  $\beta$ -Phase im Gefüge vorliegt und ob diese aus einem Martensitzerfall oder einer unvollständigen martensitischen Umwandlung resultiert, lässt sich daher abschließend nicht eindeutig feststellen.

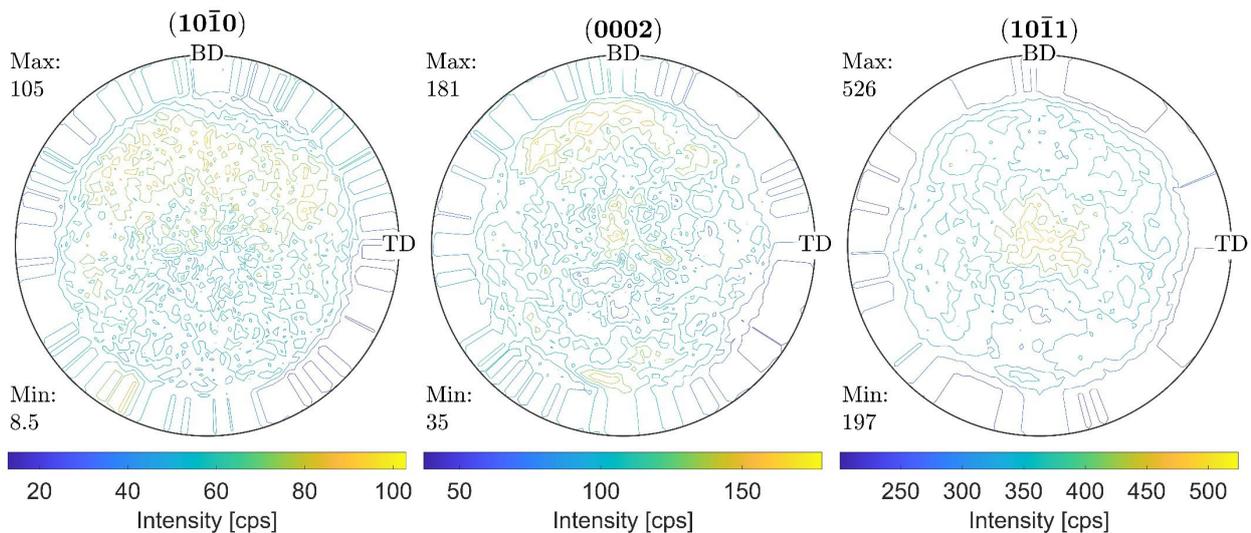
Sowohl im Bereich der gedruckten Stützstruktur als auch der Probenbeschriftung auf der Oberseite der Probe sind Gefügebereiche vorhanden, in denen lokal viele oder ausschließlich globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vorliegen. Abbildung 29 (a) zeigt dies für einen Bereich innerhalb der gedruckten Stützstruktur. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich globulare ehemalige  $\beta$ -Körner in Folge einer globular-dendritischen Erstarrung in diesem Bereich gebildet haben, die sich im weiteren Verlauf der Abkühlung in Martensit umwandelten. Diese als auch die globularen ehemaligen  $\beta$ -Körner im Bereich der Probenbeschriftung liegen in der Nähe des beim Druck unaufgeschmolzenen Pulverbettes. Es ist daher davon auszugehen, dass in diesen Bereichen gegenüber z. B. der Probenmitte, vergleiche mit Abbildung 28 (b), lokal andere Erstarrungsbedingungen vorlagen, beispielsweise durch einen niedrigeren Temperaturgradienten in Folge einer Wärmeableitung über unaufgeschmolzene Pulverpartikel, sodass eine globular-dendritische Erstarrung bzw. die



**Abbildung 29: Globulare ehemalige  $\beta$ -Körner im LPBF-gedruckten Zustand der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B (optimierte Prozessparameter der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo) im Bereich der Stützstruktur (a) und der letzten gedruckten Pulverlage (b).**

Ausbildung von globularen Körnern begünstigt war. Da die Stützstruktur im Vergleich zur Probe mit doppelter Pulverbetthöhe (60  $\mu\text{m}$ ) und teilweise mit einer unterschiedlichen Laserleistung und Lasergeschwindigkeit gedruckt wurde, kann auch ein Einfluss der Prozessparameter vorliegen. Jedoch zeigen sich auch teilweise globulare Körner an der Spitze von Schmelzbädern der zuletzt erschmolzenen Pulverlage, siehe Abbildung 29 (b). In diesem Fall scheinen sich die epitaktisch an der Schmelzbadgrenze entstandenen  $\beta$ -Körner (23) zunächst länglich entlang der Erstarrungsrichtung ausgebildet zu haben, bis es zu einer globular-dendritischen Erstarrung mit Ausbildung von globularen (ehemaligen)  $\beta$ -Körnern in einem Teil oder in der gesamten Restschmelze kam. Gemäß Abschnitt 1.3.2 wird die konstitutionelle Unterkühlung – ggf. in Kombination mit anderen Formen der Unterkühlung wie z. B. der thermischen Unterkühlung – daher ab einem gewissen Erstarrungsfortschritt im Schmelzbad ausreichend hoch gewesen sein, sodass sich unter Aktivierung bestehender oder zusätzlich eingebrachter, potenterer Kristallisationskeime globulare Körner bilden konnten. Ob dabei bestehende oder in-situ während der Erstarrung entstehende, potentere Kristallisationskeime aktiviert wurden, konnte abschließend nicht ermittelt werden. Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, wäre denkbar, dass sich TiB in der Schmelze gebildet hat und als Kristallisationskeim wirkte. In beiden Fällen, einer erhöhten konstitutionellen Unterkühlung oder der Wirkung von TiB als Kristallisationskeim, könnten lokale Anreicherungen des Legierungselementes Bor verantwortlich gewesen sein, da nicht alle Schmelzbäder diesen Übergang zur Bildung von globularen Körnern aufweisen. Der in Abbildung 29 (b) dargestellte, an der Spitze des Schmelzbades vorliegende Bereich mit globularen Körnern ist jedoch vergleichsweise klein gegenüber der Schmelzbadtiefe. Es ist daher anzunehmen, dass beim Aufschmelzen einer nachfolgenden Pulverlage diese globularen Körner im Wesentlichen erneut aufgeschmolzen werden, wie beispielsweise durch StJohn et al. (23) und Mereddy et al. (65) für den LPBF-Prozess bzw. das Lichtbogenauftragsschweißen beschrieben. Die Folge wird daher vermutlich die Ausbildung des in Abbildung 28 (b) dargestellten Gefüges sein, bei dem nur noch stellenweise globulare und hauptsächlich längliche bzw. kolumnare ehemalige  $\beta$ -Körnern vorhanden sind.

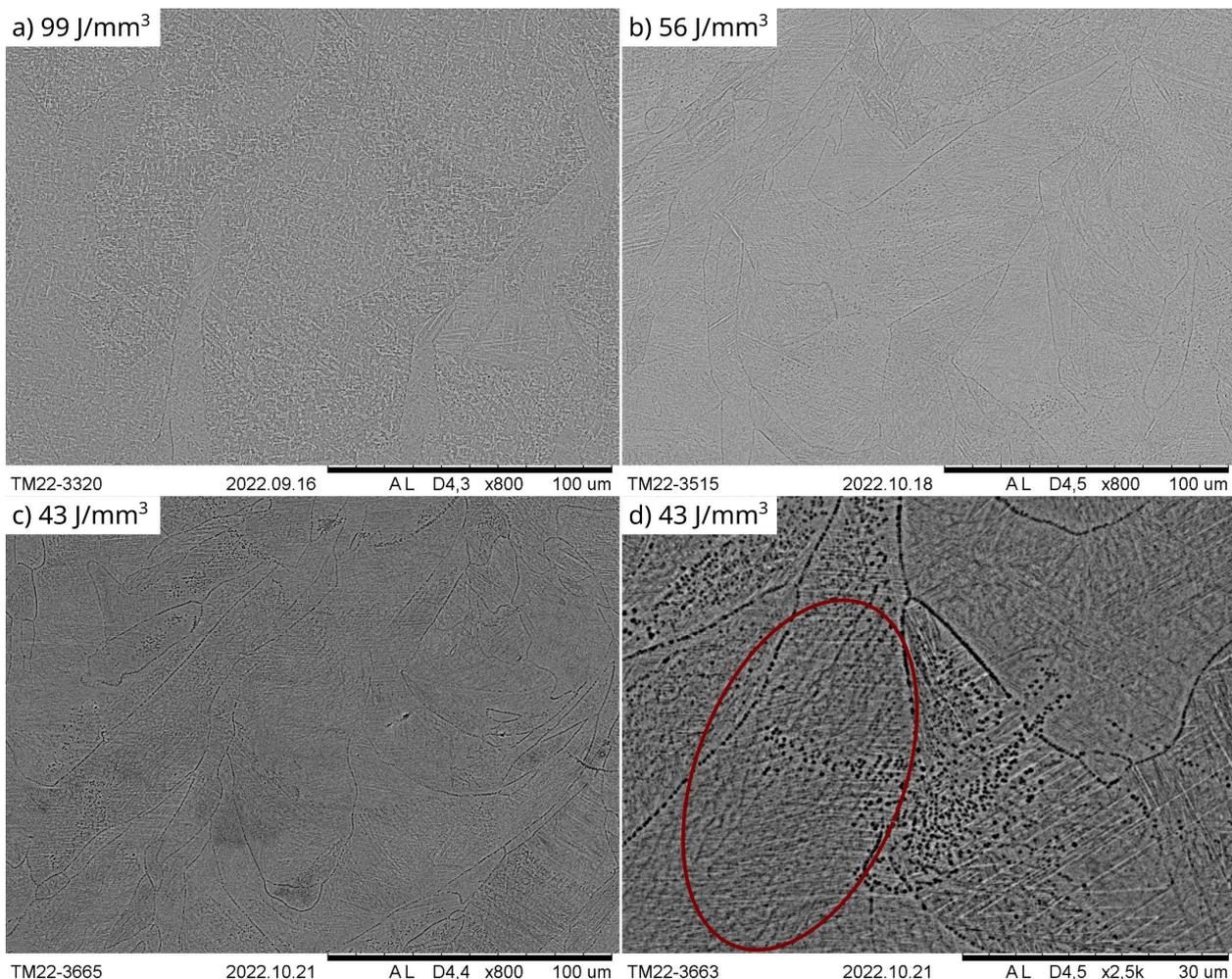
Trotz der länglichen ehemaligen  $\beta$ -Körner ergeben sich bei der durchgeführten Texturanalyse sehr gute Ergebnisse. Abbildung 30 zeigt die experimentellen, unvollständigen Polfiguren der Probe, die mit den optimierten Prozessparametern der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckt wurde. Abgesehen von der Lage der Intensitätsmaxima sind die Polfiguren qualitativ sehr ähnlich zu denen der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, siehe Abbildung 27. Im



**Abbildung 30: Experimentelle, unvollständige Polfiguren einer Probe der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B im gedruckten Zustand (optimierte Prozessparameter der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo).**

Gegensatz zu CP-Titan sind keine scharfen, klar definierten Pole vorhanden. Quantitativ ergibt sich ebenfalls analog zu Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo ein Texturindex (nach Bunge) von ca. 1,2. Auch bei dieser Probe ist daher davon auszugehen, dass im gedruckten Zustand keine signifikanten anisotropen mechanischen Eigenschaften zu erwarten sind, auch wenn – wie bereits beschrieben – sich die Ergebnisse der Texturmessung lediglich auf die untersuchte Schliffebene beziehen lassen und keine eindeutige Aussage bezüglich der Gesamttextur der Probe möglich ist.

Den Einfluss der Volumen-Prozessparameter auf das Gefüge im gedruckten Zustand zeigt Abbildung 31 beispielhaft anhand von drei ausgewählten Proben. Angegeben ist zusätzlich die jeweilige Volumen-Energiedichte des verwendeten Prozessparametersatzes. Gefügeunterschiede wurden bei diesem Vergleich lediglich für das Probeninnere bestimmt, d. h. die Stützstrukturen und die zuletzt gedruckten Pulverlagen blieben im Gegensatz zu den vorherigen Betrachtungen unberücksichtigt. Beim Gefügebild aus Teilabbildung (a) der Probe, die mit der höchsten Energiedichte prozessiert wurde, lassen sich die ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen nur schwach erkennen. Dennoch ergibt sich insbesondere gegenüber der bei gleicher Vergrößerung aufgenommenen Gefügaufnahme aus Abbildung 28 (b) der Eindruck, dass die Anzahl an ehemaligen  $\beta$ -Körnern geringer ist, die  $\beta$ -Körner daher größer sind. Dies könnte auf durch die Prozessparameter geänderte Erstarrungsbedingungen oder eine unterschiedliche Vergrößerung der  $\beta$ -Körner im Verlauf des Druckes hindeuten. Zusätzlich scheinen gegenüber den anderen Proben Unterschiede im martensitischen Gefüge vorhanden zu sein. Diese könnten u. U. aus einem aufgetretenen Martensitzerfall resultieren, in dessen Folge andere mechanische Eigenschaften zu erwarten wären. Die durchgeführten Härteprüfungen zeigen, dass diese Probe mit im Mittel 431 HV10 die geringste Härte aufweist, während bei den anderen Proben eine Härte zwischen im Mittel 441 und 455 HV10 gemessen wurde (an der Probe, die mit dem optimierten Prozessparametersatz von Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckt wurde, konnte wegen bereits durchgeführter weiterer Analysen keine Härteprüfung erfolgen). Bei einer typischen Messgenauigkeit von ca. 3% sind die Härteunterschiede jedoch nicht signifikant genug, um eindeutig auf Unterschiede im martensitischen Gefüge rückschließen zu können. Die Gefügebilder aus Abbildung 31 (b) und (c) sind dem aus Abbildung 28 (b) sowohl in Hinblick auf die ehemaligen  $\beta$ -Körner als auch hinsichtlich des Martensits ähnlicher. Des Weiteren sind bei vielen Proben im Detail feine Substrukturen im



**Abbildung 31: Einfluss der Volumen-Prozessparameter auf das Gefüge der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B im gedruckten Zustand. Die Teilbilder (a) bis (c) zeigen das Gefüge ungefähr in der Mitte der jeweiligen Probe. Teilbild (d) zeigt innerhalb des gekennzeichneten Bereiches feine Substrukturen. Die Bilder (c) und (d) wurden nachträglich aufgehellt.**

Gefüge zu erkennen, die sich visuell von den ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen unterscheiden. Beispielfähig sind diese Strukturen im gekennzeichneten Bereich von Abbildung 31 (d) dargestellt. Diese Strukturen sind nur schwer zu identifizieren, scheinen aber eine längliche oder rundliche bis hin zu globulare Erscheinung aufzuweisen. Vermutlich handelt es sich um Erstarrungsstrukturen (z. B. Zellen) innerhalb von ehemaligen  $\beta$ -Körnern. Eine eindeutige Abgrenzung zu ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen ist jedoch nicht möglich.

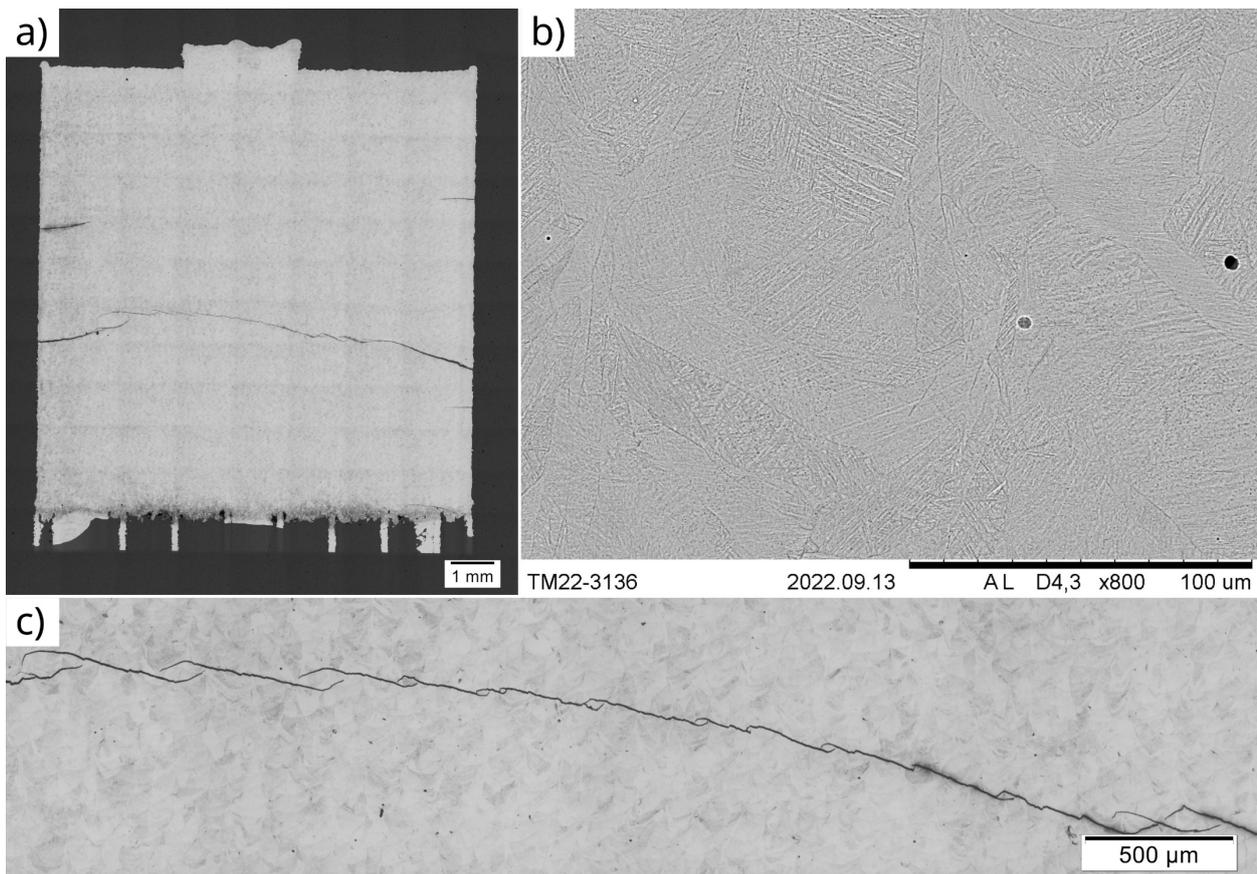
Die Ergebnisse der LPBF-Drucke der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B zeigen daher, dass durch Zugabe einer geringen Menge des Legierungselementes Bor das Gefüge im gedruckten Zustand hinsichtlich der ehemaligen  $\beta$ -Körner verfeinert werden kann. Zusätzlich scheinen die LPBF-Prozessparameter einen Einfluss auf die Ausbildung oder die Vergrößerung der ehemaligen  $\beta$ -Körner und ggf. auf den Martensit zu haben. Signifikante Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften – ausgenommen von möglichen Einflüssen auf die Textur, die mit den durchgeführten Härtemessungen nicht abgeschätzt werden können – sind allerdings nicht zu erwarten. Eine weitere Verbesserung der Erstarrung zur Bildung bzw. zum Erhalt von mehr globularen ehemaligen  $\beta$ -Körnern, um eine geringe mechanische Anisotropie im gedruckten Zustand zu erzielen, scheint aufgrund der durchgeführten Texturanalysen nicht notwendig.

### 3.4.3.2. **Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Zur Untersuchung des Einflusses von Yttrium auf das Gefüge nach dem LPBF-Druck wurde der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B zusätzlich Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver zugegeben, sodass sich bei einem vollständigen Aufschmelzen des Yttriumoxids ein Yttrium-Gehalt der Legierung von ca. 0,1 Gew.-% ergeben sollte. Wie später noch dargelegt wird, ist jedoch anhand der durchgeführten Gefügeanalysen anzuzweifeln, dass der angestrebte Bor-Gehalt erzielt werden konnte, auch wenn die REM-Analyse des Pulvers weiterhin das Vorliegen von verteilten Bor-Teilchen in der Pulvermischung zeigt. Eine Überprüfung der chemischen Zusammensetzung per EDX-Verfahren ist aufgrund der geringen Gehalte von Bor und Yttrium nicht möglich gewesen. Da das Pulver der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B nach dem Druck zur Aufbereitung zunächst unter Argon gesiebt werden musste, bevor Yttriumoxid zugegeben wurde, wäre denkbar, dass durch den Argon-Strom teilweise die sehr leichten Bor-Partikel ausgetragen worden sind oder z. B. als Agglomerate im Sieb verblieben. Aufgrund dessen wurde das Gefüge nur für die Probe ausgewertet, die mit den optimierten Volumen-Prozessparametern der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckt wurde.

Bereits im Verlauf der Entnahme der Substratplatte und der darauf gedruckten Proben aus der Prozesskammer und dem Reinigen im Ultraschallbad versagten zwei Proben durch Rissbildung und Rissausbreitung vollständig. Weitere Proben versagten im Rahmen des Abtrennens von der Substratplatte. Makroskopisch ist eine deutliche Rissbildung erkennbar, die sich auch in den angefertigten Schlifflinien zeigt, siehe beispielsweise in Abbildung 32 (a) die Panorama-Aufnahme des Schliffes der Probe, die mit den optimierten LPBF-Prozessparametern der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckt wurde. Wie bereits an anderen Proben beschrieben, scheinen die Risse vom Probenrand auszugehen. Der längliche Rissverlauf in der Probenmitte ist jedoch stellenweise unterbrochen, siehe Abbildung 32 (c), sodass es sich um einzelne Risse handeln könnte, die sich separat gebildet und im Material ausgebreitet haben. Grundsätzlich zeigt sich daher, dass bei dieser Pulvermischung die Problematik der Rissbildung und Rissausbreitung stärker ausgeprägt zu sein scheint als bei den anderen untersuchten Pulvern. Durch die Zugabe und das Aufschmelzen von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anstelle von elementarem Yttrium wird der Sauerstoffgehalt der Legierung potentiell weiter erhöht, sofern das dabei entstehende Yttrium den Sauerstoff durch die Bildung von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht erneut bindet. Aufgrund dessen könnte eine Rissbildung begünstigt sein, vergleiche mit Abschnitt 3.5.

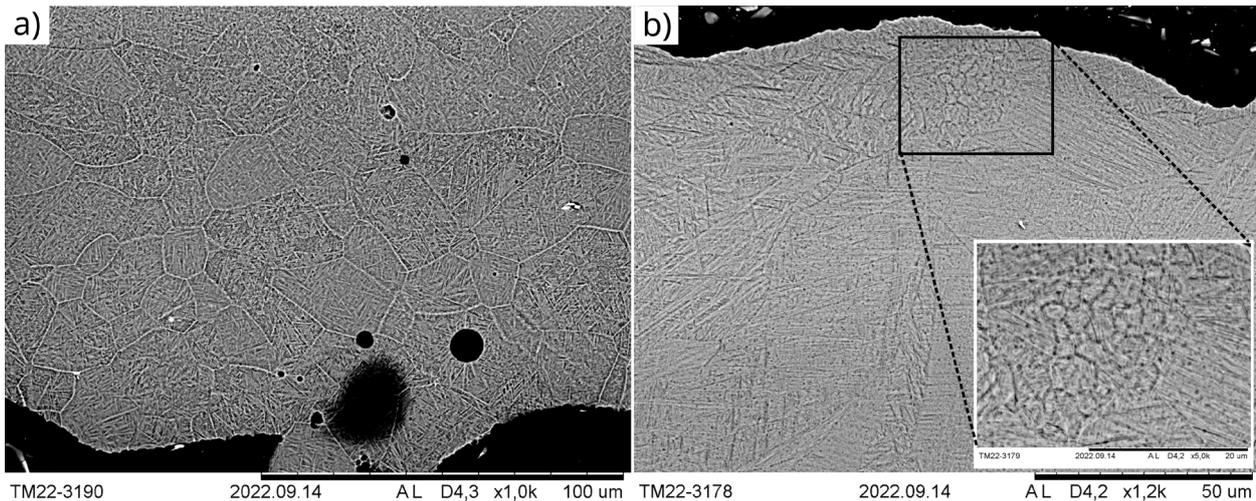
Das Gefüge der Probe, die mit den optimierten Volumen-Prozessparametern von Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo gedruckt wurde, zeigt die REM-Aufnahme (BSE-Detektor) in Abbildung 32 (b). Dargestellt ist das Gefüge ungefähr mittig der Probe. Erwartungsgemäß liegt Martensit vor. Die an dieser und einer weiteren Probe mittels Röntgenbeugung durchgeführte Phasenanalyse deutet jedoch zusätzlich analog zu den Ergebnissen des LPBF-Druckes der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B auf das Vorliegen von  $\beta$ -Phase hin, da im Diffraktogramm im Winkelbereich des Haupt-Peaks dieser Phase ein erhöhtes Untergrundrauschen vorhanden ist, welches weder elementarem  $\beta$ -Bor noch TiB oder  $\alpha$ -Ti zugeordnet werden kann. Im direkten Vergleich zur mit den gleichen Prozessparametern gedruckten Probe der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B, siehe Abbildung 28 (b), sind die ehemaligen  $\beta$ -Körner nicht oder schlechter erkennbar, d. h. vermutlich weniger stark durch das Ätzmittel der metallographischen Probenpräparation angegriffen. Stattdessen sind Ähnlichkeiten mit den Gefügebildungen der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, siehe beispielsweise die REM-Aufnahme in Abbildung 25 (a) (man beachte die unterschiedlichen Vergrößerungen), vorhanden. Wie bereits eingangs beschrieben, könnte dies darauf hindeuten, dass bei der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-



**Abbildung 32: LPBF-gedruckte Probe der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im gedruckten Zustand (optimierte Prozessparameter der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo). (a) Panorama-Aufnahme im geätzten Zustand. (b) REM-Bild (BSE-Detektor) des Gefüges im Bereich der Mitte der Probe. (c) Detail des in der Panorama-Aufnahme erkennbaren Rissverlaufes.**

2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der tatsächliche Bor-Gehalt signifikant zu niedrig ausfällt. Trotz der schlechteren Erkennbarkeit der ehemaligen  $\beta$ -Korngrenzen ist dennoch die längliche bzw. kolumnare Orientierung der ehemaligen  $\beta$ -Körner entlang der Erstarrungsrichtung der Schmelzbäder bzw. der Aufbaurichtung während des LPBF-Druckes ersichtlich. Zusätzlich liegt bei Vergleich mit dem Gefüge der mit den gleichen Prozessparametern gedruckten Probe der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B, siehe Abbildung 28 (b), nahe, dass ein gröberes Gefüge vorliegt. Globulare ehemalige  $\beta$ -Körner können innerhalb der Probe – ausgenommen der im folgenden Absatz beschriebenen ersten und letzten Schmelzbäder – kaum identifiziert werden. Insgesamt liegt ein heterogenes Gefüge mit ehemaligen  $\beta$ -Körnern unterschiedlicher Größe vor. Zusätzlich sind in den REM-Aufnahmen sowohl dunkle als auch helle, daher leichte bzw. massenreiche Teilchen verschiedener Größe erkennbar, die elementares Bor oder Yttrium bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sein werden. Im Falle von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann es sich auch um nicht vollständig aufgeschmolzene Pulverteilchen der Pulvermischung handeln.

Analog zum Gefüge der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B sind stellenweise sowohl in den ersten gedruckten Lagen der Probe oberhalb des unaufgeschmolzenen Pulverbettes (Ende der Stützstrukturen), siehe Abbildung 33 (a), als auch im geringen Maße in Schmelzbädern der zuletzt gedruckten Pulverlage, siehe Abbildung 33 (b), globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vorhanden. Prinzipiell lassen sich daher analoge Rückschlüsse zu den bereits in Abschnitt 3.4.3.1 beschriebenen Ergebnissen der Bor-haltigen Pulvermischung ziehen: Globulare Körner oberhalb des unaufgeschmolzenen Pulverbettes werden voraussichtlich durch geänderte



**Abbildung 33: Globulare ehemalige  $\beta$ -Körner im LPBF-gedruckten Zustand der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (optimierte Prozessparameter der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo) im Bereich der ersten gedruckten Pulverlagen der Probe oberhalb des unaufgeschmolzenen Pulverbettes (a) und der letzten gedruckten Pulverlage (b).**

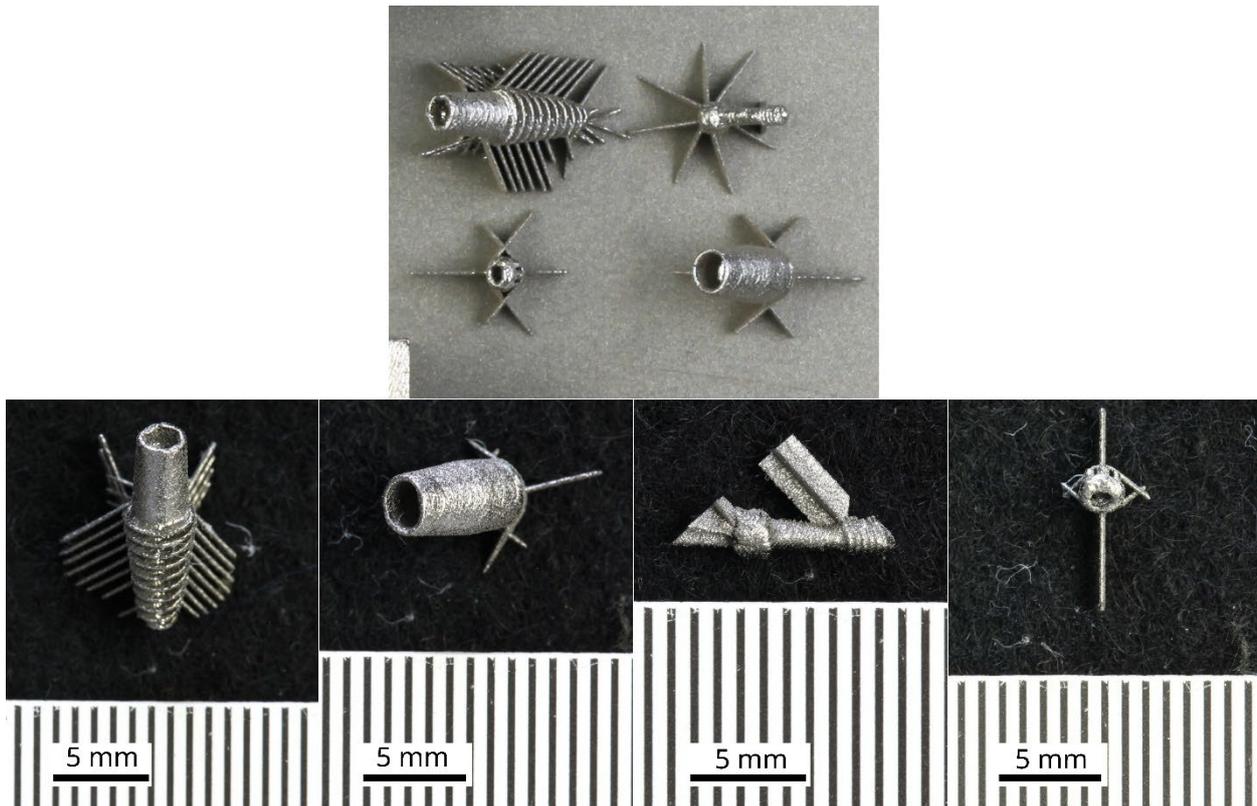
Erstarrungsbedingungen z. B. durch einen verringerten Temperaturgradienten hervorgerufen worden sein, die eine globular-dendritische Erstarrung und den Erhalt der globularen Körner beim Aufschmelzen nachfolgender Schichten begünstigt haben. Demgegenüber sind die in Abbildung 33 (b) erkennbaren Körner deutlich feiner und liegen im oberen Bereich des Schmelzbades vor. Es ist daher davon auszugehen, dass es – wenn auch sehr selektiv in nur wenigen Schmelzbädern – während der Erstarrung zur Nukleation und zum Wachstum von neuen, globularen  $\beta$ -Körnern kam.

### 3.4.4. Dentalimplantat-Baugruppe

Zur realitätsnahen Untersuchung von gedruckten Musterbauteilen wurde ein Demonstrator bzw. eine Dentalimplantat-Baugruppe, bestehend aus Dentalimplantat, Abutment, Spannschraube und Abdeckkappe, aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo (nur Implantat und Abutment) und den beiden Pulvermischungen Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gedruckt. Verwendet wurde jeweils der für Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo optimierte Prozessparametersatz. Die Geometriedaten der Baugruppe wurden von der Firma ADVANTIQUX (Mitglied im PA) zur Verfügung gestellt.

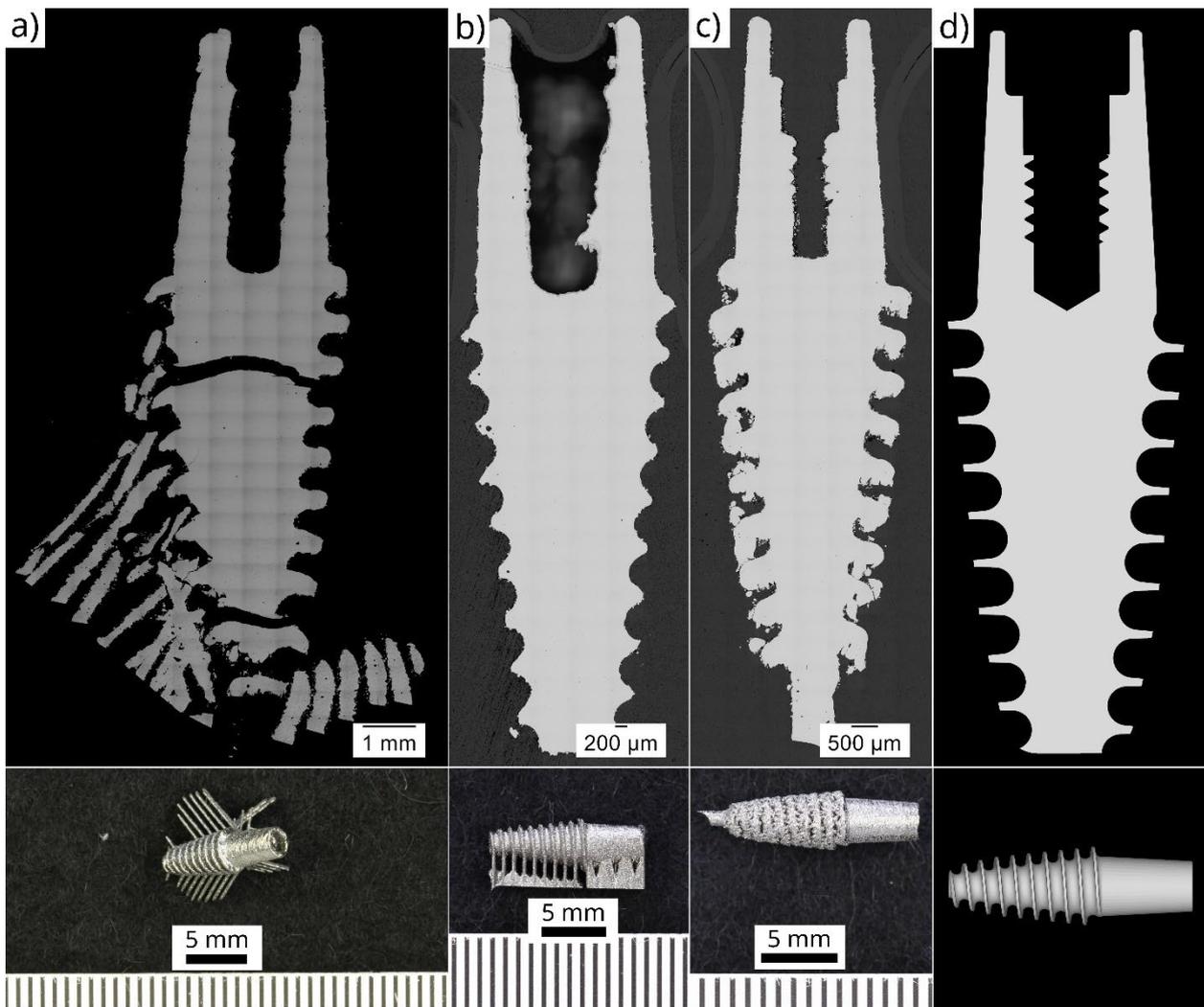
Abbildung 34 zeigt die vier Bauteile der Dentalimplantat-Baugruppe im gedruckten Zustand auf der Substratplatte und als Detailaufnahmen. Exemplarisch ist die Baugruppe gezeigt, die aus der Bor-haltigen Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B gedruckt wurde. In den Detailaufnahmen besitzen die Bauteile teilweise noch die zum Druck notwendigen Stützstrukturen. Es ist ersichtlich, dass sehr filigrane Strukturen z. B. der Spannschraube und der Abdeckkappe nicht ausreichend gut mit dem LPBF-Verfahren (mit den hier verwendeten Prozessparametern) gedruckt werden können. Dies zeigt sich insbesondere, analog zu den bereits beschriebenen Erkenntnissen an den gedruckten einfachen Muster-Dentalimplantaten, bei den Gewindestrukturen der Spannschraube. Ohne konstruktive Anpassungen wäre daher eine zerspanende Endbearbeitung von Strukturen notwendig.

Aufgrund der schlechten Druckbarkeit der Spannschraube und der Abdeckkappe, der komplizierteren Geometrie des Dentalimplantates gegenüber dem Abutment und unzureichenden



**Abbildung 34: Aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B LPBF-gedruckte Dentalimplantat-Baugruppe. Die zum Druck notwendigen Stützstrukturen sind anteilig noch vorhanden.**

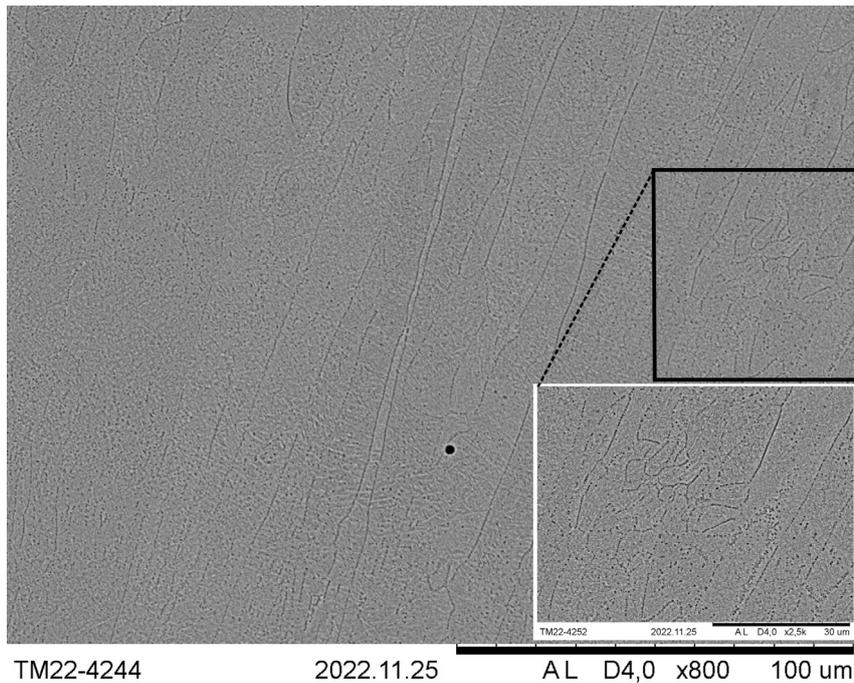
Ergebnissen bei der metallographischen Präparation der Abutments wurden die Analysen im Wesentlichen auf das Dentalimplantat beschränkt. Abbildung 35, Teilabbildungen (a) bis (c), zeigt Panorama-Aufnahmen von exemplarischen Schlifften gedruckter Dentalimplantate verschiedener Legierungen bzw. Pulvermischungen im polierten Zustand und zugehörige Makro-Aufnahmen. Die Implantate wiesen eine unterschiedliche Orientierung auf der Substratplatte bzw. zur Aufbaurichtung auf: Während das Implantat in Teilabbildung (a) der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber der Aufbaurichtung gekippt war (gleiche Orientierung wie in Abbildung 34), wurden die Implantate in Teilabbildung (b) bzw. (c) der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo liegend bzw. stehend gedruckt. Zum Vergleich mit der Soll-Geometrie ist in Teilabbildung (d) die Mittelebene des Konstruktionsmodells des Implantates dargestellt, die allerdings von den Ebenen der Schlibfbilder abweichen wird. Erkennbar ist, dass die grundsätzliche Kontur des Dentalimplantates vergleichsweise gut wiedergegeben wird, jedoch in Abhängigkeit der Orientierung auf der Substratplatte gegenüber der Aufbaurichtung während des Druckes deutliche Unterschiede vorhanden sind. Dies betrifft im Wesentlichen die Wiedergabe des Außengewindes: Beim liegend gedruckten Implantat, Teilabbildung (b), sind die Gewindegänge unvollständig ausgeprägt, d. h. sie laufen nicht spitz genug aus, weil der Fahrweg des Lasers zur Kompensation der Schmelzbadbreite nicht die exakte Außenkontur des Implantates nachfuhr. Beim gekippten Implantat aus Abbildung 35 (a) fallen die Konturen hingegen zu grob aus. Bei beiden Implantaten sind zusätzlich viele Stützstrukturen vorhanden, die eine Nachbearbeitung erfordern. Beides könnte u. U. über eine Anpassung der Stützstrukturen (Art und Anzahl) und durch Feineinstellungen der Prozessparameter verbessert werden. Bei einer liegenden Anordnung des Implantates ist zusätzlich die Druckbarkeit der Sacklochbohrung erschwert, sofern dort keine Stützstrukturen zur Abstützung von Überhängen verwendet werden. Das aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gedruckte Implantat weist zusätzlich deutlich erkennbar



**Abbildung 35: Panorama-Bilder von Schlifflinien gedruckter Dentalimplantate im polierten Zustand und zugehörige Makro-Aufnahmen. Die gedruckten Stützstrukturen sind teilweise noch vorhanden. Die Implantate wiesen jeweils eine unterschiedliche Orientierung auf der Substratplatte bzw. gegenüber der Aufbaurichtung auf. (a): Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) und (c): Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, (d): Schnitt durch das Konstruktionsmodell des Implantates (Mittelsebene).**

Risse auf, die sich in sehr ähnlicher Form auch beim Implantat der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B (nicht in Abbildung 35 abgebildet) zeigen.

Eine deutliche Verringerung der zum Druck notwendigen Stützstrukturen lässt sich erzielen, wenn das Dentalimplantat stehend gedruckt wird und – wie hier durchgeführt – zwischen den Gewindegängen keine Stützstrukturen zur Abstützung der Überhänge platziert werden, siehe Abbildung 35 (c). Dies gilt analog für alle zylindrischen bzw. rotationsymmetrischen Bauteile, d. h. z. B. auch für das Abutment. Bei den Gewindegängen liegen jedoch deutliche Pulveranhaftungen des un-aufgeschmolzenen Pulverbettes vor. Die Kontur des Außengewindes wird daher nur schlecht wiedergegeben, siehe die Makro-Aufnahmen in Abbildung 35. Über eine Feineinstellung der Prozessparameter speziell dieser Bereiche (sogenannte *up skin* und *down skin* Parameter) lassen sich solche Anhaftungen ggf. reduzieren. Bei diesem Druck wurden für diese Flächen keine gesonderten Prozessparameter verwendet. Alle Implantate haben gemeinsam, dass die Strukturen in der Sacklochbohrung, die an Gewindegänge angelehnt sind, analog zu den bereits beschriebenen, gedruckten Muster-Dentalimplantaten nicht gut wiedergegeben werden.

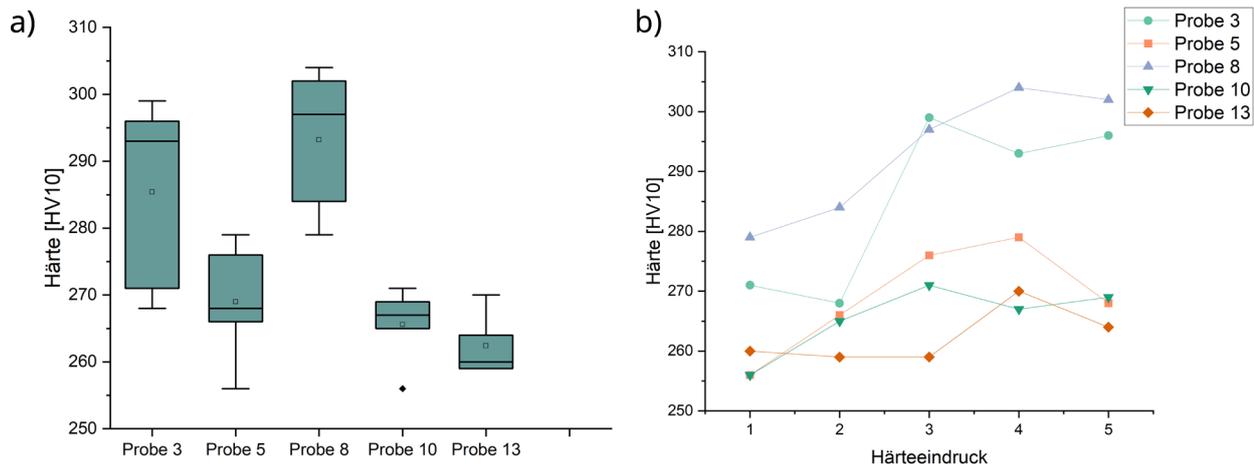


**Abbildung 36: Gefüge (REM-Bild, BSE-Detektor) des aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B gedruckten Dentalimplantates unterhalb der Sacklochbohrung (optimierte Prozessparameter der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo).**

Gefügeanalysen wurden für die aus den beiden Pulvermischungen Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B-0,13Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gedruckten Implantate und Abutments durchgeführt. Aufgrund der schlechten Ergebnisse bei der metallographischen Präparation der Abutments (fragliche Aussagekraft der Gefügeanalyse) und der fraglichen chemischen Zusammensetzung von gedruckten Teilen der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Pulvermischung, siehe Abschnitt 3.4.3.2, wird im Folgenden nur auf das Dentalimplantat der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B eingegangen. Es zeigt sich ein sehr ähnliches Gefüge zu der mit den gleichen Prozessparametern gedruckten Würfelprobe (optimierte Prozessparameter der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo), vergleiche mit Abschnitt 3.4.3.1. Das martensitische Gefüge ist heterogen mit teilweise ausgeprägten kolumnaren bzw. länglichen ehemaligen β-Körnern. Zusätzlich sind globulare ehemalige β-Körner sowohl im Bereich des Außengewindes als auch innerhalb des Implantates vorhanden. Abbildung 36 zeigt das Gefüge (REM-Bild, BSE-Detektor) unterhalb der Sacklochbohrung an einer Stelle, an der kolumnar orientierte bzw. langgestreckte ehemalige β-Körner besonders deutlich ausgeprägt sind. Im vergrößert dargestellten Bereich liegen hingegen feine, globulare Körner vor. Des Weiteren sind unaufgeschmolzene Bor-Teilchen als auch teilweise feine Substrukturen im Gefüge vorhanden. Letztere wurden bereits in Abschnitt 3.4.3.1 beschrieben.

### 3.5. Mechanische Eigenschaften

An fünf Proben, die im Rahmen des Doehlert-Designs (Druck 5) zur Prozessparameteroptimierung gedruckt wurden, siehe Tabelle 2, wurden Härteprüfungen durchgeführt, um einen möglichen Einfluss von unterschiedlichen Prozessparametersätzen auf die Festigkeit von CP-Titan im gedruckten Zustand zu untersuchen. Die Proben wiesen eine geringe mittlere Porosität von ca. 0,01 bis 0,06% auf, sodass ein Einfluss der Porosität auf die Härteergebnisse gering ausfallen sollte. Die Ergebnisse der Härteprüfungen zeigt Abbildung 37 (a) als Box-Plot. Es ist erkennbar,



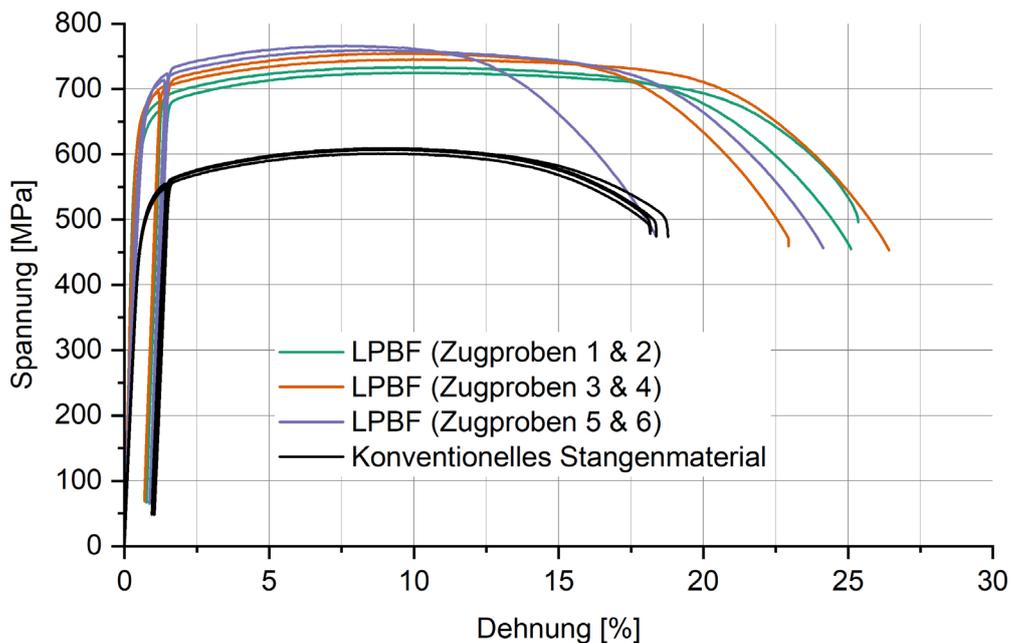
**Abbildung 37: Auswertung der an einen Teil der Proben des Doehlert-Designs (Druck 5) durchgeführten Härteprüfungen. (a) Box-Plot der Ergebnisse, (b) Verlauf der Einzelmesswerte.**

dass die Proben 3 und 8 eine höhere Härte aufzuweisen scheinen als die übrigen geprüften Proben (höherer Mittelwert und Median). Letztere unterscheiden sich in ihrer Härte nicht signifikant. Die Proben 3 und 8 wiesen während des Druckes eine höhere Volume-Energiedichte von ca. 170 bzw. 195 J/mm<sup>3</sup> gegenüber ca. 71 bis 113 J/mm<sup>3</sup> auf. Auffällig ist ebenfalls die schiefe Verteilung der Einzelmesswerte u. a. bei den Proben 3 und 5. Den Verlauf der Einzelmesswerte zeigt Abbildung 37 (b). Die Eindrücke wurden parallel zur Aufbaurichtung der Proben gesetzt mit dem 1. Härteeindruck nahe der Stützstruktur und dem 5. Eindruck nahe der Probenoberseite. Die Eindrücke müssen bei allen Proben nicht zwingend eine gleiche relative Position zur Probenober- bzw. -unterseite aufweisen, befinden sich aber jeweils in einem ähnlichen Bereich der Proben. Die Proben 3 und 8 zeigen einen in Aufbaurichtung steigenden Härteverlauf, sodass die Härte im oberen Teil der Proben unter Berücksichtigung der typischen Genauigkeit des Verfahrens von ca. 3% höher auszufallen scheint als im unteren Probenbereich. Probe 10 zeigt qualitativ einen ähnlichen, wenn auch geringeren Anstieg der Härte. Bei Probe 5 scheint es im oberen Probenbereich zu einer Ausbildung eines Härtemaximums mit anschließender Härteabnahme zu kommen. Demgegenüber ist bei Probe 13 im Rahmen der Messgenauigkeit des Verfahrens davon auszugehen, dass keine signifikanten Unterschiede in den Einzelmesswerten vorhanden sind.

Die auffällige Korrelation zwischen hoher Volumen-Energiedichte und hoher Härte mag ein Indiz dafür sein, dass die Kombination aus Laserleistung, hatch distance und Lasergeschwindigkeit die mechanischen Eigenschaften im gedruckten Zustand beeinflusst. Ein eindeutiger Rückschluss auf einen werkstoffwissenschaftlichen Zusammenhang ist allerdings nicht möglich, da verschiedene Ursachen und Einflüsse in Betracht kommen. Grundsätzlich gilt zu berücksichtigen, dass die gemessene Härte von vorhandenen Eigenspannungen im Material abhängt (167). Da dieser Einfluss nichtlinear ist (167), ein örtlich unterschiedlicher Eigenspannungszustand in den Proben zu erwarten ist (168) und die Eigenspannungen zusätzlich von den verwendeten Prozessparametern abhängen können (17), sind die Auswirkungen sowohl auf die mittlere Härte als auch auf den Härteverlauf nicht abzuschätzen. Dessen ungeachtet kann angenommen werden, dass sich bei einer Veränderung der Energiedichte u. a. auch die Abkühlgeschwindigkeit oder Temperatur der Probe während des Druckes verändern wird, da die Volumen-Energiedichte per Definition ein Maß für die pro Volumen eingebrachte Energie darstellt (169). Daraus könnte ein Einfluss auf das Gefüge resultieren, möglicherweise u. a. durch einen in-situ auftretenden Martensitzerfall, der durch Xu et al. (163) bei Ti-6Al-4V erzielt wurde. Xu et al. (163) konnten dabei auch zeigen, dass die Energiedichte ausreichend hoch sein muss, damit ein Zerfall auftritt. Bei einem

Martensitzerfall kann grundsätzlich in Abhängigkeit der Temperatur und Haltezeit zunächst eine Härte- bzw. Festigkeitssteigerung auftreten, die mit zunehmender Temperatur oder Zeit jedoch rückläufig ist (170). Bei einem in-situ auftretenden Zerfall des während der Abkühlung gebildeten Martensits wäre daher ein in Aufbaurichtung auftretender Härteverlauf sowohl in Form des Verlaufes von Probe 5 als auch des von Probe 3 und 8 denkbar. Je nach verwendetem Prozessparametersatz ist daher auch bei ähnlicher mittlerer Porosität von Proben mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften zu rechnen. Zu einem ähnlichen Schluss kommen auch Attar et al. (171), wenn auch ihre Proben deutlichere Unterschiede in der relativen Dichte aufwiesen, was die mechanischen Eigenschaften beeinflusst haben wird (171). Auch Na et al. (172) ermittelten einen Einfluss der Prozessparameter (Laserleistung) auf die mechanischen Eigenschaften, was auf eine unterschiedliche Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff zurückgeführt wurde. Bei ihren Versuchen wurde beim LPBF-Druck der Sauerstoffgehalt in der Prozessatmosphäre jedoch konstant bei 0,2% gehalten (172), was mit den hier durchgeführten Versuchen nicht vergleichbar ist.

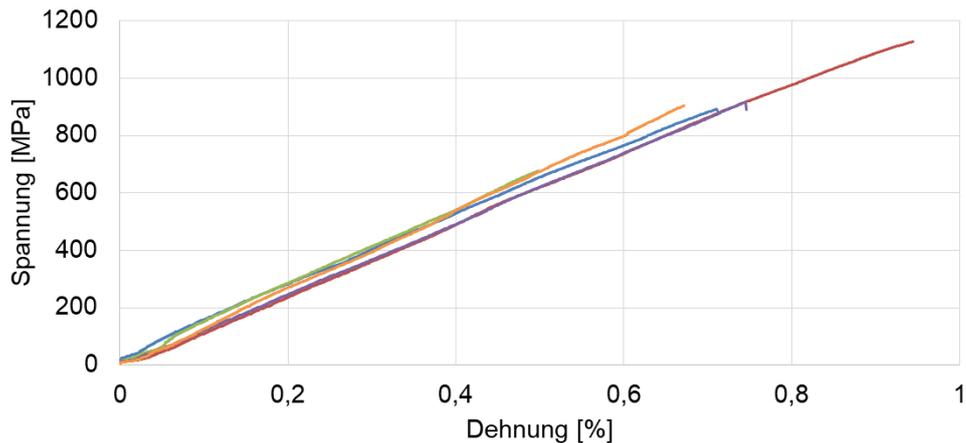
Die mechanischen Eigenschaften von LPBF-gedrucktem CP-Titan sind daher insbesondere in Hinblick auf den Prozessparametersatz von Interesse, der als Resultat aus der durchgeführten Prozessparameteroptimierung, siehe Abschnitt 3.4.1, hervorgegangen ist. Aufgrund dessen wurden Zugversuche an entsprechend LPBF-gedruckten Flachzugproben im gedruckten Zustand durchgeführt. Wie in Abschnitt 2.7.2 aufgeführt, wiesen die gedruckten Zugprobenrohlinge paarweise eine unterschiedliche Orientierung zum Gasstrom bzw. zur Aufbaurichtung auf, um eine Anisotropie der mechanischen Eigenschaften z. B. durch einen Textureinfluss zu untersuchen. Zum Vergleich wurden zusätzlich Rundzugproben aus konventionell hergestelltem CP-Titan Stangenmaterial gefertigt und im Anlieferungszustand (rekristallisationsgeglüht) geprüft. Die Gefüge wurden bereits in Abschnitt 3.4.1 beschrieben. Abbildung 38 zeigt die ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven. Es ist zu erkennen, dass das LPBF-gedruckte CP-Titan unabhängig von der Orientierung der Zugproben auf der Substratplatte bessere statische mechanische Eigenschaften aufweist als das untersuchte, konventionell hergestellte Stangenmaterial aus CP-Titan. Die besseren mechanischen Eigenschaften zeigen sich in erster Linie in Bezug auf die Dehngrenze und Zugfestigkeit, die beim LPBF-gedruckten Material im Mittel ca. 663 bzw. 747 MPa beträgt, während das konventionelle CP-Titan eine Dehngrenze und Zugfestigkeit von ca. 494 bzw. 606 MPa aufweist. Ein Vergleich der Bruchdehnungen bzw. der Duktilität lässt sich nicht durchführen, da alle Rundzugproben des konventionellen Materials am Ende der Messtrecke gebrochen sind und die Bruchdehnungen dadurch vermutlich unterschätzt wurden. Gleiches gilt für eine LPBF-gedruckten Flachzugprobe, die am Ende der Messtrecke brach. Diese Probe wies von den gedruckten Zugproben die geringste gemessene Bruchdehnung auf, siehe Abbildung 38. Trotz des Vorliegens von Martensit im Gefüge ist die Duktilität des LPBF-gedruckten Materials mit einer Bruchdehnung von im Mittel ca. 24% (unter Nichtberücksichtigung der Probe, bei der die Bruchdehnung durch die Bruchlage unterschätzt wird) sehr hoch. Das konventionelle Stabmaterial zeigt erwartungsgemäß sehr einheitliche mechanische Eigenschaften: Die empirische Standardabweichung der Dehngrenze, Zugfestigkeit und des E-Moduls fällt mit ca. 2,4 MPa, 3,6 MPa bzw. 0,8 GPa sehr gering aus. Für das LPBF-prozessierte Material ist in Abbildung 38 erkennbar, dass eine größere Streuung der mechanischen Kennwerte vorliegt. Werden alle sechs geprüften Zugproben zusammen betrachtet, ergibt sich für den E-Modul, die Dehngrenze und die Zugfestigkeit eine empirische Standardabweichung von ca. 5,5 GPa, 17 MPa bzw. 16 MPa. Zumindest bezogen auf die hier untersuchten Orientierungen der Zugprobenrohlinge auf der Substratplatte liegt daher keine deutliche Anisotropie der mechanischen Eigenschaften vor. Eine derartige Anisotropie deutet sich in Abbildung 38 anhand der unterschiedlichen Dehngrenze und



**Abbildung 38: Spannungs-Dehnungs-Kurven von LPBF-prozessiertem CP-Titan bei unterschiedlicher Orientierung der Zugprobenrohlinge auf der Substratplatte, siehe Abschnitt 2.7.2, und von konventionell hergestelltem, rekristallisationsgeglühtem CP-Titan (verändert aus (155)).**

Zugfestigkeit an, allerdings ist die Anzahl der geprüften Zugproben zu gering, um eine statistisch abgesicherte Aussage treffen zu können. Je nach Orientierung der Zugproben unterschiedliche mechanische Eigenschaften können aus einer Textur resultieren oder durch einen Einfluss von Defekten. Letzteres wird beispielsweise durch Wysocki et al. (27) beschrieben. Bezogen auf die hier untersuchten Zugproben weisen die beiden Proben, deren Längsachse beim LPBF-Druck parallel zum Gasstrom orientiert war (Zugproben 1 und 2 aus Abbildung 38), die geringste Dehnungsgrenze und Zugfestigkeit auf. Diese Orientierung ist in Hinblick auf Defekte besonders ungünstig, da beim Aufschmelzen der Pulverschichten durch den Laser viel Schmauch oder Spritzer auf das Bauteil gelangen und beim Aufschmelzen nachfolgender Schichten Defekte verursachen können. Außerdem wird ein Großteil des Randes in Richtung der Gasströmung durch den Laser belichtet, was ebenfalls das Auftreten von Defekten begünstigt.

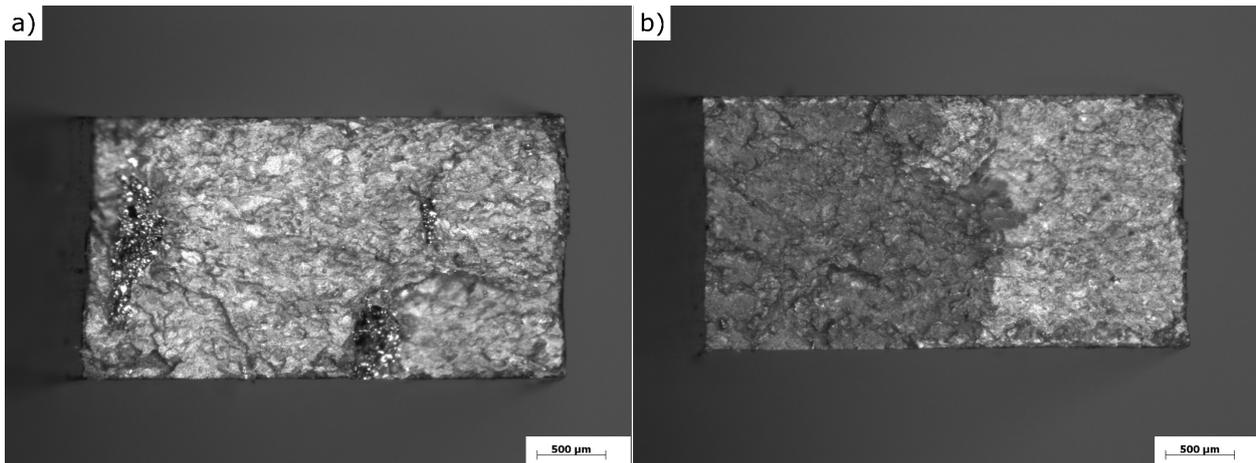
Die besseren mechanischen Eigenschaften des LPBF-gedruckten Materials lassen sich zum einen auf den höheren Sauerstoff- und Eisengehalt des Ausgangspulvers gegenüber dem konventionellen Stabmaterial zurückführen, was zu einer höheren Mischkristallverfestigung führt. Zum anderen konnte bereits in Abschnitt 3.4.1 gezeigt werden, dass mit einer signifikanten Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme beim LPBF-Druck zu rechnen ist, was zu einer weiteren Mischkristallverfestigung führen würde. Die in Abschnitt 3.4.1 aufgeführten Messwerte für den Sauerstoff- und Stickstoffgehalt gelten allerdings für Material direkt oberhalb der Stützstruktur. Es ist anzunehmen, dass die Gehalte in der jeweiligen Messstrecke der Zugproben (Probenbereich, der im Zugversuch für die Messergebnisse relevant ist) aufgrund der höheren Bauhöhe geringer sind, insbesondere hinsichtlich der stehend gedruckten Zugprobenrohlinge. Auf der anderen Seite konnte ebenfalls in Abschnitt 3.4.1 gezeigt werden, dass das Gefüge des gedruckten Materials deutlich feiner ausfällt, was aufgrund der Feinkornhärtung zu besseren mechanischen Eigenschaften führt.



**Abbildung 39: Spannungs-Dehnungs-Kurven von LPBF-prozessiertem Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo (Zugproben von Druck 14, siehe Abschnitt 2.7.2)**

Für CP-Titan lässt sich daher festhalten, dass mit dem hier für den LPBF-Druck optimierten Prozessparametersatz eine hohe relative Dichte (bezogen auf kleine gedruckte Proben, siehe Abschnitt 3.4.1) und sehr gute mechanische Eigenschaften im gedruckten Zustand erzielen lassen. Die ermittelte mittlere Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung übersteigen die Mindestanforderungen an CP-Titan Grade 4 gemäß ASTM F67-13 (3) deutlich. Die in der Literatur beschriebenen mechanischen Eigenschaften von LPBF-prozessiertem CP-Titan, siehe Li et al. (173), Attar et al. (171), Wysocki et al. (27), Na et al. (172) und Wang et al. (174), sind teilweise ähnlich zu den hier erzielten, allerdings ist ein Vergleich aufgrund unterschiedlicher Probengeometrien oder Versuche nicht immer möglich. Für Anwendungen, die keiner schwingenden Beanspruchung unterliegen, wäre daher denkbar, dass mit dem hier ermittelten Prozessparametersatz kleine Bauteile aus CP-Titan gedruckt und direkt ohne nachfolgende Wärmebehandlung eingesetzt werden könnten. Bei schwingender Beanspruchung ist ein heißisostatisches Pressen zum Schließen von Restporosität jedoch notwendig, da diese Restporosität einen signifikanten Einfluss auf die Schwingfestigkeit haben kann (17). Vollständig können Defekte allerdings nicht beseitigt werden und verbleiben daher teilweise im gedruckten Bauteil (33). Aufgrund dessen ist bei additiv gefertigten Bauteilen von einer erhöhten Streuung der mechanischen Kennwerte auszugehen und der Vorhersage von Ermüdungslebensdauern von gedruckten Bauteilen kommt einer größeren Bedeutung zu (33). Eine derartige größere Streuung z. B. der Festigkeit weisen auch keramische Werkstoffe auf (175), die in der Medizintechnik auch als Dentalimplantate verwendet werden (176). Bei keramischen Werkstoffen sind aus dem Grunde grundsätzlich statistische Ansätze zur Ermittlung oder Beschreibung von Material- bzw. Bauteileigenschaften notwendig (175). Bei der LPBF-Fertigung von z. B. Dentalimplantaten oder Abutments sollten daher ebenfalls statistische Ansätze bei der Beschreibung von Materialeigenschaften und der Auslegung und Prüfung von Bauteilen verwendet werden, wie es bei Keramiken gängige Praxis ist.

Die gedruckten Zugprobenrohlinge aus Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo, die im Gegensatz zum gedruckten CP-Titan vor der Probenfertigung spannungsarmgeglüht wurden, wiesen im Zugversuch unzureichende mechanische Eigenschaften auf. Dies gilt für die Zugproben von Druck 13 und 14, siehe Tabelle 2, gleichermaßen, die mit dem gleichen Volume-Parametersatz aber mit einer unterschiedlichen Laserleistung zum Druck der Bauteilränder gefertigt wurden. Abbildung 39 zeigt exemplarisch die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zugproben des 14. Druckes. Den Messergebnissen nach versagten alle Zugproben im elastischen Bereich (gemessene Bruchdehnung von 0%), allerdings erfolgte der Bruch mit Ausnahme einer Zugprobe außerhalb der Messstrecke, sodass die Bruchdehnung ggf. unterschätzt wird. Makroskopisch zeigt sich ein spröder

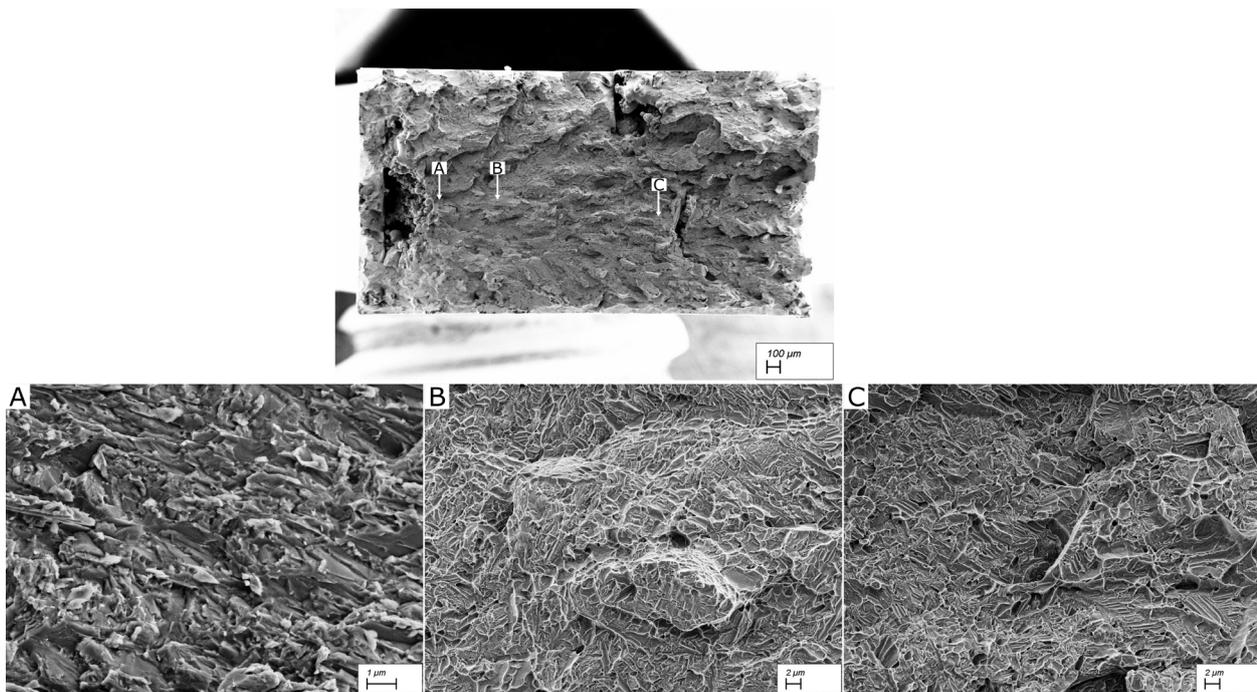


**Abbildung 40: Exemplarische Stereo-Aufnahmen der Bruchfläche zweier LPBF-gedruckter Zugproben der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo mit erkennbaren Anbindungsfehlern (a) und einer Zweiteilung der Bruchfläche (b).**

Gewaltbruch mit keiner erkennbaren signifikanten plastischen Verformung. Drei der vier geprüften Zugproben des 13. Druckes zeigten ebenfalls gemäß den Messergebnissen keine plastische Verformung (bleibende Dehnung nach Bruch laut Prüfsoftware kleiner gleich 0,02%). Lediglich eine Probe wies eine ermittelte Bruchdehnung von ca. 1% auf. Auch bei diesen Proben erfolgte der Bruch jedoch am Rand oder außerhalb der Messstrecke, sodass die ermittelten Bruchdehnungen ggf. zu gering ausfallen. Die Zugfestigkeiten schwanken unter Betrachtung aller Zugproben zwischen ca. 677 und 1260 MPa. Hohe Festigkeiten waren aufgrund der sehr guten mechanischen Eigenschaften im gewalzten und rekristallisationsgeglühten Zustand der Legierung zu erwarten (1).

Um die Ursache für das unerwartete makroskopisch spröde Versagen der Zugproben zu untersuchen, wurden Bruchflächenanalysen mittels Stereo-Mikroskop an allen Proben durchgeführt. Zur Ermittlung des mikroskopischen Bruchmechanismus erfolgten zusätzlich exemplarisch an zwei Proben des 14. Druckes REM-Untersuchungen. Viele Bruchflächen weisen trotz Verwendung der in Abschnitt 3.4.2 optimierten Volumen-Prozessparameter Anbindungsfehler auf. Dies ist beispielhaft in Abbildung 40 (a) dargestellt, welche eine Stereo-Aufnahme einer Bruchfläche zeigt. Aufgrund dessen waren bereits große Defekte im Material vorhanden, die zu einem frühzeitigen Versagen im Zugversuch geführt haben werden. Bei drei Zugproben des 14. Druckes sind anhand der Stereo-Aufnahmen hingegen keine (makroskopischen) Anbindungsfehler erkennbar, stattdessen zeigt sich anhand des Glanzes bzw. der Mattierung eine zweigeteilte Bruchfläche, siehe Abbildung 40 (b). Dies deutet darauf hin, dass der mikroskopische Bruchmechanismus lokal unterschiedlich gewesen sein könnte (177).

Dies wurde bei der detaillierten REM-Analyse genauer untersucht. Abbildung 41 zeigt dazu REM-Bilder (SE-Detektor) einer Bruchfläche, die Anbindungsfehler aufwies (zweite Bruchhälfte der in Abbildung 40 (a) dargestellten Zugprobe). Anhand der Übersichtsaufnahme ist davon auszugehen, dass der Riss, der zum Versagen geführt hat, vom großen Anbindungsfehler auf der linken Seite der abgebildeten Bruchfläche ausging und durch die Zugprobe propagierte. Ein punktförmiger Ausgangspunkt des Risses ist jedoch nicht auszumachen. Die Detailaufnahme von Position A zeigt überwiegend Strukturen eines Spaltbruches, d. h. eines mikroskopisch spröden Bruchmechanismus (178). Es sind jedoch auch Grate erkennbar, die duktil ausgezogen zu sein scheinen. Dabei könnte es sich um duktil verformte bzw. versagte  $\beta$ -Körner handeln, vergleiche mit der Gefügeauswertung des spannungsarmgeglühten Zustandes der gedruckten Würfelprobe der



**Abbildung 41: REM-Bilder (SE-Detektor) der Bruchfläche einer Zugprobe der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo**

Legierung in Abschnitt 3.4.2. In einem umliegenden Bereich des Detailbildes von Position A liegen zusätzlich auch Waben vor. Die Detailbilder der Bereiche B und C zeigen hingegen hauptsächlich Waben, d. h. in diesen Bereichen versagte die Zugprobe mikroskopisch duktil (179). Es lässt sich daher schlussfolgern, dass wahrscheinlich im Bereich des großen Anbindungsfehlers auf der linken Seite der in Abbildung 41 abgebildeten Bruchfläche ein Riss frühzeitig initiiert wurde oder bereits vorhanden war, der sich im Wesentlichen zunächst mikroskopisch spröde ausbreitete. Mit zunehmender Rissausbreitung erfolgt der Rissfortschritt zunehmend duktil, bis der Restquerschnitt im Wesentlichen mikroskopisch duktil versagte. Als Konsequenz kam es im Zugversuch zu einem frühzeitigen Versagen. Die in Abbildung 40 (b) dargestellte Bruchfläche ist analog zweigeteilt in einen Bereich, der mikroskopisch duktil versagte und in einen Bereich, der einen (hauptsächlich) mikroskopisch spröden Rissfortschritt aufwies und teilweise duktile Bestandteile zeigt.

Von besonderer Bedeutung für das mechanische Verhalten der Zugproben der Legierung wird daher zum einen die Kerbwirkung sein, die aus den Anbindungsfehlern resultiert und ein mikroskopisch sprödes Materialversagen begünstigen kann (178). In diesem Zusammenhang können Eigenspannungen, die durch den LPBF-Druck auftreten und durch das Spannungsarmglühen nicht vollständig beseitigt wurden, einen negativen Einfluss haben (178). Da die Legierung gemäß den Ergebnissen des Vorgängerprojektes IGF 19708 N eine hohe Dehngrenze aufweisen kann (1), ist prinzipiell die Ausbildung von hohen Eigenspannungen möglich. Von weiterer Bedeutung wird ebenfalls der hohe Sauerstoffgehalt des Ausgangspulvers bzw. der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo sein. Es ist hinlänglich bekannt, dass Sauerstoff in Titanlegierungen die Duktilität deutlich reduzieren kann (4; 180; 181). Für die Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo konnte im IGF-Projekt 19708 N für den dort untersuchten Gefügestand (umgeformt und rekristallisationsgeglüht) zwar eine ausreichende Duktilität im Zugversuch nachgewiesen werden (1), die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen allerdings, dass in Kombination mit Defekten, die beim LPBF-Druck auftreten können, der Sauerstoffgehalt des Ausgangspulvers – zumindest bezogen auf den hier untersuchten spannungsarmgeglühten Gefügestand – reduziert werden

muss. Die mögliche Sauerstoffaufnahme während des LPBF-Druckes, siehe Abschnitt 3.4.1 bzw. 3.4.2, ist dabei zu berücksichtigen. Die Kerbwirkung durch innere Defekte, die Versprödung durch Sauerstoff und ein möglicher Einfluss von Eigenspannungen können zusätzlich das in Abschnitt 3.4.2 beschriebene Auftreten von Rissen im gedruckten Zustand erklären.

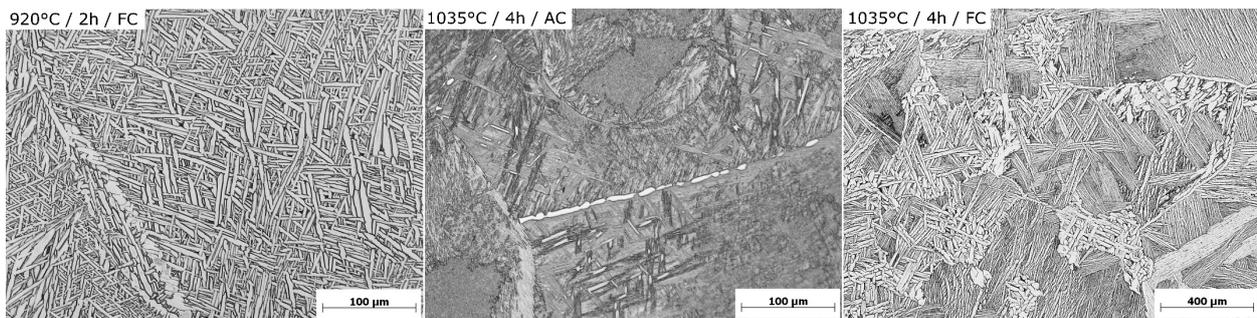
Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Legierung Ti-0,3O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B entwickelt und verdüst, bei der der Sauerstoffgehalt zur Erhöhung der Duktilität bzw. zur Verringerung der Kerbempfindlichkeit deutlich reduziert ist. Der Eisen-, Kohlenstoff- und Molybdän-Gehalt wurde – mit Ausnahme von Schwankungen bei der Legierungsherstellung – unverändert belassen. Aufgrund der guten Ergebnisse, die an der Bor-haltigen Pulvermischung hinsichtlich des Gefüges erzielt wurden, siehe Abschnitt 3.4.3.1, wurde ein geringe Menge des Legierungselementes Bor vorgesehen. Aufgrund einer langen Lieferzeit des Rohpulvers dieser Legierung, der nicht für LPBF-Drucke ausreichenden Fließfähigkeit des Pulvers im gelieferten Zustand und der deswegen notwendigen, nachträglichen Aufbereitung konnte diese Legierung im Rahmen der Projektlaufzeit jedoch nicht mehr auf der LPBF-Anlage untersucht werden.

### **3.6. Ermittlung eines HIP-Zyklus**

Bei der Ermittlung einer geeigneten Prozessführung für ein heißisostatisches Pressen von LPBF-gedruckten Bauteilen der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo lag der Fokus auf der Ermittlung einer Temperatur, Haltezeit und Abkühlung, um ein geeignetes Gefüge einzustellen. Die damit verbundene Wärmebehandlung kann – wie hier durchgeführt – auch in konventionellen Luftöfen erfolgen, wenn ein Schließen von Restporosität nicht notwendig ist, sondern lediglich eine Gefügeumwandlung erfolgen soll. Mögliche Prozessdrücke beim heißisostatischen Pressen, die im Gegensatz zur Temperaturführung weniger auf die individuelle Legierung abgestimmt sein müssen, können der Literatur entnommen werden, siehe beispielsweise die Norm ASTM F2924-14 (182). Eine weitere Reduktion der Texturschärfe z. B. durch zyklische Wärmebehandlungen wurde aus zwei Gründen nicht zum Ziel genommen: Zum einen erwies sich diese Möglichkeit durch die durchgeführte Literaturrecherche, siehe Abschnitt 1.3.1, als wenig vielversprechend. Zum anderen liegt bereits im gedruckten Zustand eine sehr geringe Texturschärfe vor, siehe Abschnitt 3.4.2, wodurch eine weitere Texturreduktion insbesondere durch komplizierte Prozessführungen – auch in Hinblick auf die industrielle Praxis – unnötig erscheint. Stattdessen war das Ziel, die geringe Textur im LPBF-gedruckten Zustand nicht signifikant zu verschärfen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der wichtigsten Wärmebehandlungen aufgeführt. Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, wurden die Wärmebehandlungen im Wesentlichen an nachgestellten martensitischen Gefügen durchgeführt. Gussmaterial der Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo wurde dazu zunächst bei 1070°C für 30 min geglüht und in Wasser abgeschreckt. In diesem Zustand liegt eine Härte von ca. 450 HV10 vor.

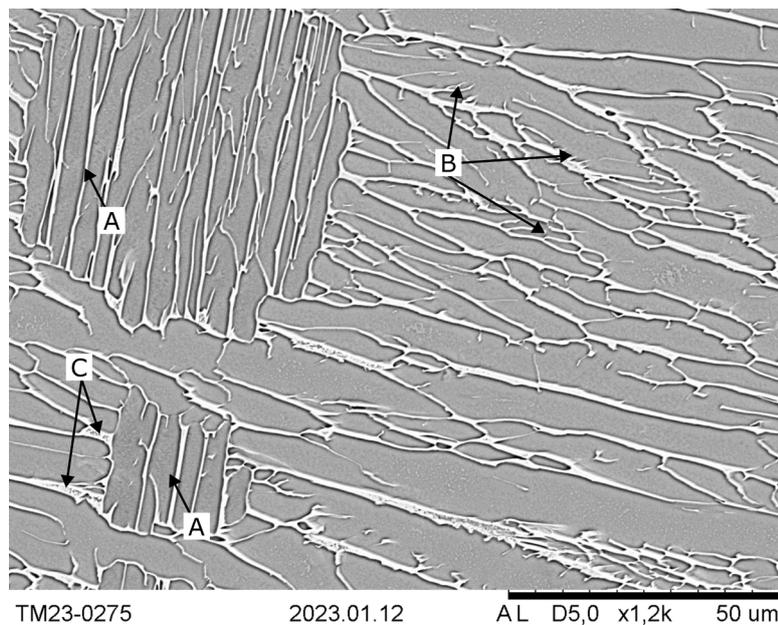
Abbildung 42 zeigt das Ergebnis des Martensitzerfalls für drei unterschiedliche Wärmebehandlungen. Die Wärmebehandlung des im linken Teilbild dargestellten Gefüges von 920°C (unterhalb  $\beta$ -Transus der Legierung) für 2 h mit anschließender kontrollierter Ofenabkühlung (FC) wurde gemäß den Vorgaben der ASTM-Norm F2924-14 (182) gewählt, die Anforderungen an LPBF-prozessiertes Ti-6Al-4V beschreibt. Die zu wählende Art der Abkühlung, d. h. z. B. eine einzuhaltende Abkühlrate, wird durch die Norm nicht spezifiziert (182), weswegen in ersten Versuchen u. a. der Einfluss der Abkühlung auf das Gefüge untersucht werden sollte. Nach Durchführung der Wärmebehandlung ist, wie im linken Teilbild erkennbar, der Martensit unter Bildung eines



**Abbildung 42: Gefüge des Gussmaterials der Legierung Ti-0,63O-0,58Fe-0,1C-2,1Mo nach Durchführung der jeweils aufgeführten Wärmebehandlung (AC: Luftabkühlung, FC: Ofenabkühlung). Als Ausgangszustand für die Wärmebehandlungen lag ein martensitisches Gefüge vor.**

inhomogenen, lamellaren ( $\alpha+\beta$ )-Gefüges und von grain-boundary- $\alpha$  vollständig zerfallen. Zusätzlich sind massivere und rundliche  $\alpha$ -Körner, teilweise Lamellenpakete als auch sehr feine sekundäre  $\alpha$ -Körner vorhanden (nicht in Abbildung 42 erkennbar). Die Heterogenität des lamellaren Gefüges ist eine direkte Folge des heterogenen martensitischen Ausgangsgefüges. Die Bildung von grain-boundary- $\alpha$  lässt sich bei Sub-Transus-Glühungen nicht vermeiden, wie die durchgeführten Wärmebehandlungen zeigen. Super-Transus-Glühungen sind allerdings nicht empfehlenswert, da aufgrund des fehlenden  $\alpha$ -Phasenanteils während der Glühung die  $\beta$ -Körner schnell wachsen und bei den langen Haltezeiten von 2 – 4 h der ASTM F2924-14 (182) dadurch sehr groß ausfallen können. Dies hat einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften (4) als auch auf die Textur, da mit abnehmender Anzahl an kristallographisch unterschiedlich orientierten  $\beta$ -Körnern die Anzahl an möglichen Orientierungen der  $\alpha$ -Körner reduziert wird, da bei der  $\beta$  zu  $\alpha$  Umwandlung die Burgers-Beziehung eingehalten wird (4). Letzteres wurde bereits in Abschnitt 3.2.1 behandelt.

Das mittlere Teilbild aus Abbildung 42 zeigt das Gefüge nach einer Glühung bei 1035°C, d. h. knapp unterhalb  $\beta$ -Transus, mit anschließender Luftabkühlung. Ähnliche Abkühlraten lassen sich auch in modernen heißisostatischen Pressen erzielen, da diese die Möglichkeit der Schnellabkühlung bieten. Während der Glühung lag viel  $\beta$ -Phase vor, die sich bei der Luftabkühlung zu sehr feinen lamellaren Strukturen umgewandelt hat, die deutlich feiner ausfallen als die Lamellen des bei 920°C zerfallenen Martensits. Stellenweise bilden die Lamellen Lamellenpakete. Zusätzlich lag während der Glühung noch ein kleiner Anteil an Martensit vor, der in stabile  $\alpha$ -Phase in Form von Lamellen oder rundlichen Körnern umgewandelt ist. Die rundlichen Körner können dabei quer angeschliffene Lamellen als auch globulare Körner sein. Diese  $\alpha$ -Lamellen bzw.  $\alpha$ -Körner sind deutlich größer als die der transformierten  $\beta$ -Phase und sind inhomogen verteilt. Zusätzlich liegt teilweise deutlich ausgeprägtes grain-boundary- $\alpha$  vor. Das Gefüge ist insgesamt inhomogen. Die deutlich höhere Glühtemperatur nahe  $\beta$ -Transus hat gegenüber der Glühung bei 920°C den Vorteil, dass eine hohe Menge an sehr feiner transformierter  $\beta$ -Phase bei der Luftabkühlung entsteht, die aufgrund der hohen Anzahl an Phasengrenzen einen positiven Einfluss auf die Festigkeit hat (Feinkornhärtung). Dies zeigt sich auch in den Ergebnissen der Härteprüfung: Während das Gefüge der Glühung bei 920°C eine Härte von im Mittel 343 HV10 aufweist, besitzt das Gefüge der Glühung bei 1035°C mit anschließender Luftabkühlung mit 371 HV10 eine signifikant höhere Härte. Eine geringe Duktilität, vergleiche die in Abschnitt 3.5 beschriebene Problematik der Kerbwirkung, ist trotz der hohen Härte bzw. Festigkeit prinzipiell nicht zu erwarten, da die Feinkornhärtung als einziger Verfestigungsmechanismus sich nicht negativ auf die Duktilität auswirkt (175). Bei lamellaren Titangefügen kann eine Abnahme der Lamellenpaketbreite sogar



**Abbildung 43: Heterogenität der lamellaren Strukturen nach einer Glühung bei 1035°C für 4h mit kontrollierter Ofenabkühlung (REM-Bild, BSE-Detektor). Bereich A: „Klassische“ Lamellen eines lamellaren Titangefüges. Bereich B: Beginnende Globularisierung von Lamellen. Bereich C: Feine sekundäre  $\alpha$ -Ausscheidungen in  $\beta$ -Säumen.**

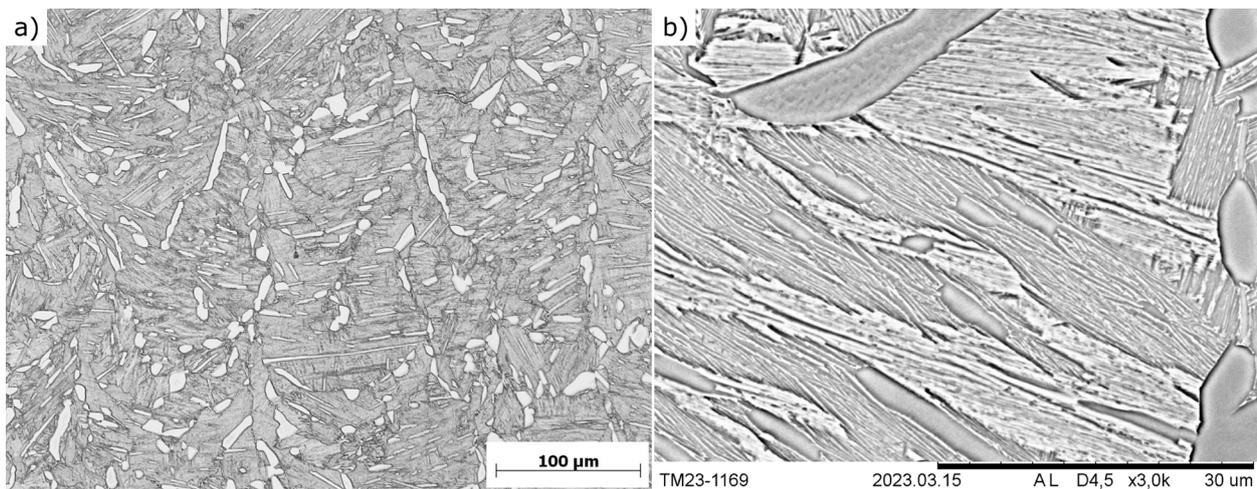
zu einer Erhöhung der Duktilität führen (4). Ein Vergleich der beiden Gefüge hinsichtlich der plastischen Verformbarkeit ist allerdings ohne Zugversuch nicht möglich.

Nach einer Ofenabkühlung von 1035°C (rechtes Teilbild von Abbildung 42) liegt gegenüber der Luftabkühlung erwartungsgemäß ein deutlich gröberes Gefüge vor. Die Lamellenpaketbreite als auch die Lamellen fallen heterogen aus. Neben feinen Paketen liegen teilweise breite Lamellenpakete vor, die einen negativen Einfluss auf die Festigkeit und Duktilität des Gefüges haben werden (4). Grundsätzlich lassen sich zwei verschiedene Arten von im Gefüge vorliegenden  $\alpha$ -Lamellen unterscheiden. Dies verdeutlicht Abbildung 43 (REM-Bild, BSE-Detektor). Die gekennzeichneten Bereiche A zeigen die „klassischen“ Lamellen eines Titangefüges mit klar abgegrenzten, gerade verlaufenden Säumen an  $\beta$ -Phase. Der Anteil dieser Lamellen am Gefüge ist jedoch gering. Möglicherweise handelt es sich daher um zerfallenen Martensit. Hauptsächlich sind jedoch Lamellen des Bereiches B vorhanden. Bei diesen scheint eine Globularisierung eingesetzt zu haben, da – wie gekennzeichnet –  $\beta$ -Phase an mehreren Stellen in die Lamellen hineingewachsen zu sein scheint. In Folge dessen scheint eine Unterteilung der Lamellen in feinere Körner stattgefunden zu haben. Es sind stellenweise rundliche Körner erkennbar, bei denen es sich entweder um quer angeschliffene Lamellen oder um globulare Körner handeln könnte. Zusätzlich zu den beschriebenen Strukturen sind grain-boundary- $\alpha$ , rundliche als auch massivere  $\alpha$ -Körner bzw. Strukturen vorhanden. Darüber hinaus wurden während der Abkühlung feine sekundäre  $\alpha$ -Ausscheidungen in  $\beta$ -Körnern gebildet, die einen positiven Einfluss auf die Festigkeit haben werden. Diese sind beispielsweise in den Bereichen C von Abbildung 43 erkennbar.

Die beschriebenen Lamellen und Strukturen des Bereiches B entstehen auch durch Glühungen oberhalb von  $\beta$ -Transus mit gleicher Ofenabkühlung. Sie bilden sich daher auf diese Weise bei der  $\beta$  zu  $\alpha$  Umwandlung während der Abkühlung aus. Der Grund für das Wachstum der  $\beta$ -Phase in die  $\alpha$ -Lamellen während der Abkühlung kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht bestimmt werden. Ein Wachstum sollte voraussetzen, dass zum jeweiligen Zeitpunkt mehr  $\beta$ -Phase stabil

ist, als im Gefüge vorliegt. Da bei einer Abkühlung jedoch der Anteil an  $\alpha$ -Phase steigt, d. h. zunehmend mehr  $\alpha$ -Phase stabil wird, scheint ein Wachstum der  $\beta$ -Phase nicht möglich zu sein. Eine ähnliche Globularisierung bzw. Bildung von Protrusionen der  $\beta$ -Phase beschreiben auch Chen et al. (41) in ihrer Studie zur Globularisierung von  $\alpha$ -Körnern bei u. a. martensitischen LPBF-Gefügen. Ihren Ergebnissen nach können über mehrere  $\alpha$  zu  $\beta$  bzw.  $\beta$  zu  $\alpha$  Phasentransformationen, die in Folge von zyklischen Wärmebehandlungen unterhalb von  $\beta$ -Transus stattfinden, globulare  $\alpha$ -Körner aus einem martensitischen Gefüge entstehen (41). Effekte wurden dabei bereits nach nur einem Zyklus beobachtet (41), was vergleichbar wäre mit der hier durchgeführten Wärmebehandlung. Den zyklischen Wärmebehandlungen kommt dennoch bei der Globularisierung eine große Bedeutung zu (41). Möglicherweise treten daher bei der hier untersuchten, kontrollierten Ofenabkühlung – unabhängig davon, ob die Glühung ober- oder unterhalb von  $\beta$ -Transus durchgeführt wurde – ähnliche Effekte auf, d. h. eine Bildung von Versetzungsstrukturen bzw. Kleinwinkelkorngrenzen innerhalb von  $\alpha$ -Lamellen und ein Wachstum von  $\beta$ -Phase entlang diesen Strukturen (41). Die Bildung von zusätzlichen Phasengrenzen dieser Art während der Abkühlung kann einen positiven Effekt auf die Festigkeit haben. Die Härte des Gefüges ist mit im Mittel 351 HV10 hoch, obwohl grobe lamellare Strukturen vorliegen. Trotz der eingesetzten Globularisierung der  $\alpha$ -Lamellen ist jedoch davon auszugehen, dass das Gefüge eine signifikante Textur aufweist. Dies liegt an den groben Lamellenpaketen, da die Lamellen eines Paketes die gleiche kristallographische Orientierung aufweisen (4). Die Globularisierung würde an diesem Umstand nichts ändern, da die einzelnen  $\alpha$ -Körner ihre ursprüngliche kristallographische Orientierung beibehalten sollten. Die von Chen et al. (41) beschriebenen, neu gebildeten  $\alpha$ -Körner mit anderer kristallographischer Orientierung werden vermutlich aufgrund der Einhaltung der Burgers-Beziehung (vergleiche mit Abschnitt 3.2.1) keinen signifikanten positiven Effekt auf die Gesamttextur eines entsprechend wärmebehandelten Bauteils haben.

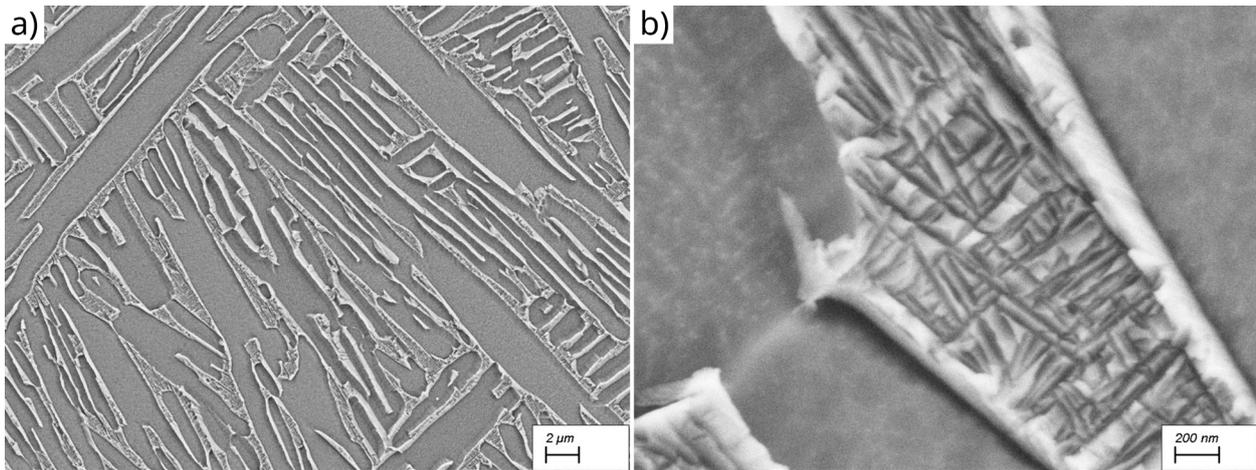
Auf Basis dieser Grundsatzuntersuchungen wurde eine Luftabkühlung (oder ähnliche Schnellabkühlung, die in einer heißisostatischen Presse durchführbar ist) als geeignete Abkühlart identifiziert. Wie bereits beschrieben, sollte eine Wärmebehandlung zusätzlich unterhalb  $\beta$ -Transus durchgeführt werden. Auf Basis dessen wurden weitere Wärmebehandlungen an nachgestellten martensitischen Gefügen bei niedrigeren Temperaturen (höherer Gehalt an aus Martensit entstehender primärer  $\alpha$ -Phase) zwischen 990°C und 1020°C für 4 h mit Luftabkühlung durchgeführt. Die Gefüge weisen sehr ähnliche Gefügebestandteile als auch eine im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche mittlere Härte von 346 – 350 HV10 auf. Aufgrund dessen wurde als mögliche Wärmebehandlung z. B. im Rahmen eines heißisostatischen Pressens eine Glühung bei 990°C für 4 h mit Luftabkühlung gewählt. Abbildung 44 zeigt das resultierende Gefüge einer entsprechend wärmebehandelten, LPBF-prozessierten (optimierte Volumen-Prozessparameter) Probe der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo. Das Gefüge unterscheidet sich von einem entsprechend wärmebehandelten, nachgestellten martensitischen Gefüge des Gusszustandes der Legierung, vermutlich aufgrund deutlicher Unterschiede in der ehemaligen  $\beta$ -Korngröße, was auch einen Einfluss auf die Größe der martensitischen Strukturen hat. Abbildung 44 (a) zeigt eine Lichtmikroskop-Aufnahme bei niedrigerer Vergrößerung. Das Gefüge besteht zum einen aus primär- $\alpha$ , welches während der Glühung entstanden ist, und feinen lamellaren Strukturen (transformierte  $\beta$ -Phase), die sich bei der Abkühlung gebildet haben. Letztere sind in Abbildung 44 (b) (REM-Bild, BSE-Detektor) vergrößert dargestellt. Analog zu den bereits beschriebenen Glühungen sind beim primär- $\alpha$  zwei verschiedene Arten von  $\alpha$ -Körnern zu unterscheiden: Zum einen sind feine rundliche  $\alpha$ -Körner oder  $\alpha$ -Lamellen unterschiedlicher Länge in ehemaligen  $\beta$ -Körnern vorhanden, die aus dem Martensitzerfall resultieren. Zum anderen liegen einige globulare  $\alpha$ -Körner als



**Abbildung 44: Gefüge von LPBF-prozessiertem Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo nach einer Wärmebehandlung bei 990°C für 4 h mit Luftabkühlung. a) Lichtmikroskop-Aufnahme, b) REM-Bild, BSE-Detektor**

auch größere bzw. ausgeprägte(re), längliche oder unregelmäßige  $\alpha$ -Strukturen vor. Hierbei handelt es sich vermutlich um grain-boundary- $\alpha$ . Insgesamt ist das Gefüge sehr fein, wenn auch inhomogen, und weist deutliche Ähnlichkeiten mit einem Duplex-Gefüge von konventionell hergestellten Titanlegierungen auf. Die Härte wurde im Mittel zu 360 HV10 gemessen. Die an der Probe durchgeführte Texturmessung ergibt einen gegenüber dem gedruckten Zustand, vergleiche mit Abschnitt 3.4.2, erhöhten Texturindex von ca. 2,5. Auch wenn bei dieser Probe aufgrund der ausgeprägten  $\beta$ -Phase nur die Polfiguren von zwei Netzebenencharakteren der  $\alpha$ -Phase gemessen werden konnten und – wie bereits mehrfach beschrieben – keine Aussage bezüglich der Gesamttextur einer Probe möglich ist, ist gegenüber dem gedruckten Zustand von einer höheren Anisotropie der mechanischen Eigenschaften auszugehen. Erhebliche anisotrope Eigenschaften sind hingegen nicht zu erwarten, vergleiche mit den an CP-Titan erzielten Ergebnissen, Abschnitt 3.5.

Eine weitere Optimierung des Gefüges kann durch eine im Anschluss durchgeführte, weitere Wärmebehandlungsstufe erfolgen, bei der feine, zusätzliche (hier tertiäre)  $\alpha$ -Phase in bestehenden  $\beta$ -Lamellen bzw. Körnern ausgeschieden wird. Derartige Glühungen sind bei Titanwerkstoffen gängig und können – ggf. auf Kosten der Duktilität – zu einer Steigerung der Dehngrenze und Schwingfestigkeit führen (4). Sie könnten je nach Anforderungen an die Oberflächenbeschaffenheit und Nachbearbeitung von LPBF-gedruckten Teilen entweder in einer heißisostatischen Presse oder in konventionellen Luft- oder Schutzgasöfen erfolgen. Auf Basis der ermittelten, oben beschriebenen (ersten) Wärmebehandlungsstufe (990°C für 4 h mit Luftabkühlung) wurden an Gussmaterial der Legierung daher weitere Glühungen bei einer Temperatur zwischen 800°C und 950°C mit einer Haltezeit von 1 h mit anschließender Luftabkühlung durchgeführt. Die besten Resultate zeigte die bei 850°C geglühte Probe, deren Gefüge in Abbildung 45 (REM-Bild, SE-Detektor) dargestellt ist. Teilabbildung (a) zeigt einen Ausschnitt des Gefüges, in dem  $\alpha$ -Lamellen des Martensitzerfalls (primär- $\alpha$ ; während der Glühung bei 990°C der 1. Wärmebehandlungsstufe entstanden) oder der transformierten  $\beta$ -Phase (sekundär- $\alpha$ ; während der Luftabkühlung der 1. Wärmebehandlungsstufe entstanden) erkennbar sind, die von  $\beta$ -Lamellen bzw. Säumen umgeben sind. In Letzteren haben sich durch die zusätzliche Wärmebehandlungsstufe viele feine tertiäre  $\alpha$ -Körner bzw. Lamellen mit einer Breite von wenigen Nanometern gebildet, wie die Detailaufnahme in Abbildung 45 (b) zeigt. Eine Bildung von tertiär- $\alpha$  kann in Abhängigkeit des Gefügestandes entweder während der Glühung oder bei der Luftabkühlung erfolgen (4). In diesem

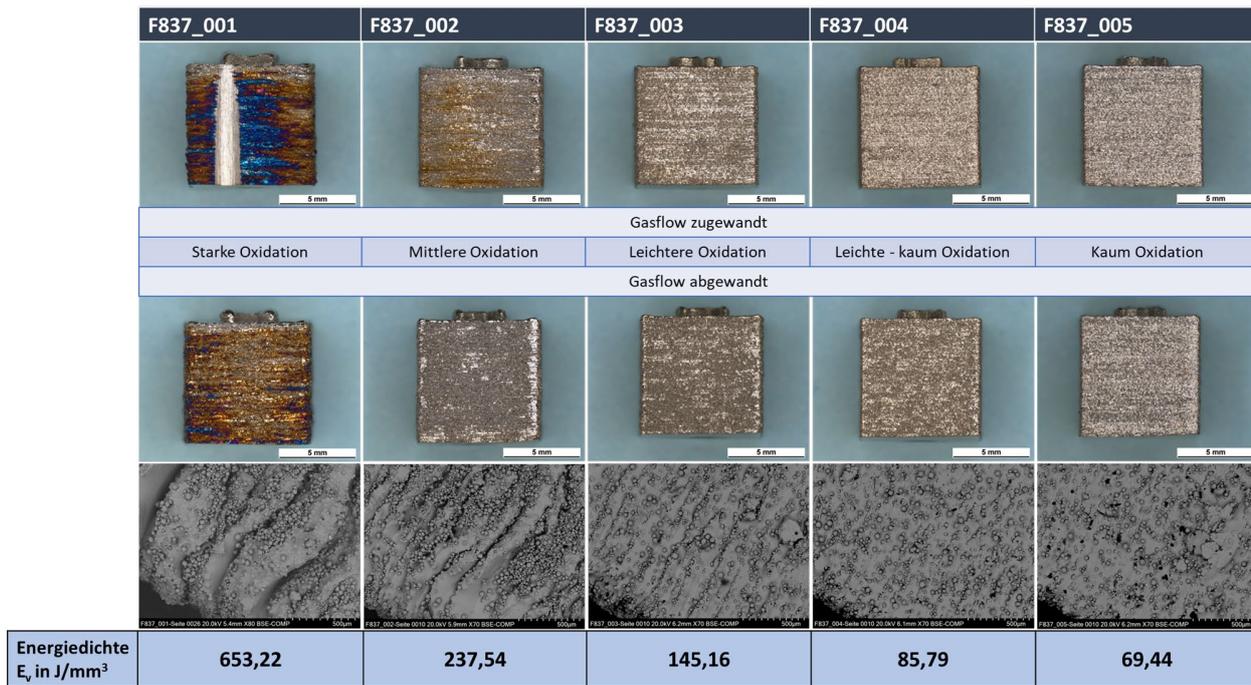


**Abbildung 45: Ausbildung von tertiär  $\alpha$ -Phase in  $\beta$ -Lamellen durch eine zusätzliche Glühung bei 850°C für 1h mit Luftabkühlung (REM-Bild, SE-Detektor)**

Fall erscheinen beide Mechanismen möglich. Der positive Effekt der tertiären  $\alpha$ -Ausscheidungen auf die Festigkeit zeigt sich in den ermittelten Härten: Während das Gefüge nach der ersten Wärmebehandlungsstufe (Martensitzerfall) eine Härte von im Mittel ca. 350 HV10 aufweist, konnte mit der nachgeschalteten, zweiten Wärmebehandlungsstufe bei 850°C die Härte auf im Mittel 372 HV10 gesteigert werden.

### **3.7. Einfluss LPBF-Verfahren auf die Oberfläche**

Durch das aufbauende LPBF-Verfahren, bei dem hohe Temperaturen sowie hohe Abkühlraten wirken, entstehen inhomogene Bauteiloberflächen und anisotrope Eigenspannungen. Zu Beginn des Projekts wurden daher CP-Titan Würfelproben mit unterschiedlich hohen Energiedichten gedruckt, um den Einfluss auf die resultierende Bauteiloberfläche zu untersuchen, Abbildung 46. Es zeigt sich, dass zu hohe Energiedichten in stark inhomogenen und oxidierten Oberflächen resultieren (Probe F837\_001 und \_002). Je niedriger die Energiedichten, desto homogener scheint die Oberfläche in den makroskopischen Bildern zu sein. Bei genauerer Betrachtung mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops konnte jedoch festgestellt werden, dass zu niedrige Energiedichten zu nicht aufgeschmolzenen Bereichen und Rissen führen können.



**Abbildung 46: Einfluss der Energiedichte auf die Bauteiloberfläche. Verglichen werden Probenseiten der CP-Titan Proben, die dem Inertgasfluss zugewandt (erste Bilderzeile) und die diesem abgewandt (zweite Bilderzeile) standen. Zusätzlich wurden REM-Bilder (dritte Bilderzeile) mit einer 70-fachen Vergrößerung aufgenommen.**

Oberflächen die dem Inertgasfluss während des Drucks zugewandt waren zeigen ein stärkeres Oxidationsbild auf. Jedoch ist bei den Proben, die mit niedrigeren Energiedichten gedruckt wurden, keine starke Oxidation zu erkennen. Für Korrosionstests und Oberflächenbehandlungen sollte zunächst ein optimierter Laser-Parametersatz identifiziert werden, um gleichbleibende Oberflächen direkt nach dem SLM-Verfahren zu garantieren. Die sich in Abhängigkeit der Laserparameter einstellende Energiedichte wurde daraufhin mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung untersucht, um einen optimierten Parametersatz für die Mikrostruktur und die resultierende Oberfläche zu erhalten.

Eine gute Methode neben der bildlichen Auswertung der Oberflächen ist die Messung der Oberflächenrauheit. Abbildung 47 zeigt die Rauheitsmessungen der Proben aus den Druckjobs 5 und 7. Dabei wurden zum Vergleich Probenpositionen festgesetzt (1-12). Die Proben der Druckjobs wurden mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung mit unterschiedlichen Laserparametern gedruckt. Dabei sind Druckjob 5 und 7 identisch, bis auf einen Parameter (Schichtdicke des Schmelzbereichs) der die resultierende Energiedichte der Proben aus Druckjob 7 halbierte.

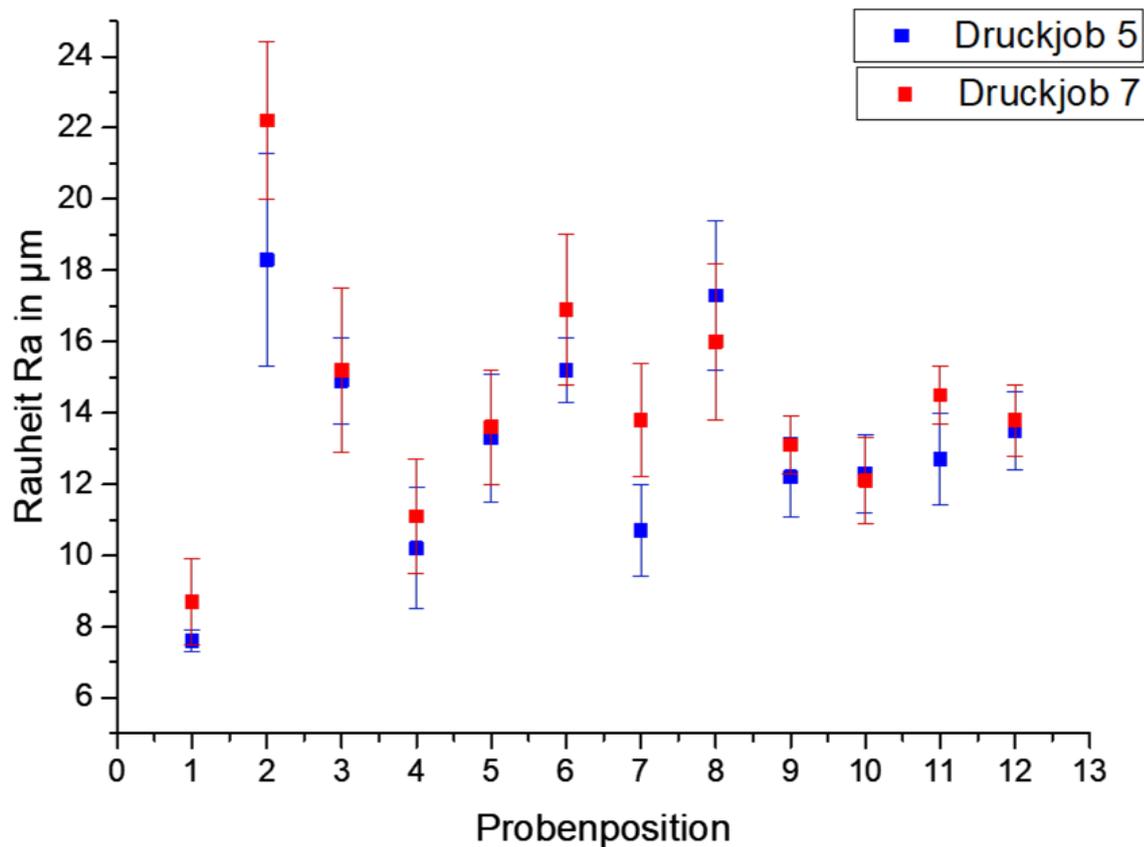


Abbildung 47: Rauheit  $R_a$  in  $\mu\text{m}$  der CP-Titan Proben aus den SLM-Druckjobs 5 (blau) und 7 (rot). Abgebildet sind die Rauheitswerte in Abhängigkeit der Probenposition.

Trotzdem ähneln sich die Rauheitswerte der Proben in Abhängigkeit der Probenposition aus beiden Druckjobs stark, was vermuten lässt, dass neben den Laserparametern die Probenposition im Bauraum einen signifikanten Einfluss auf die Rauheitswerte hat.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurden in Druckjob 6 Proben mit den gleichen Laserparametern gedruckt, um nur den Einfluss der Probenposition auf die Oberflächenrauheit zu untersuchen, Abbildung 48. Im Falle keiner Korrelation zwischen Oberflächenrauheit und Probenposition sollten alle Rauheitswerte im Rahmen der Standardabweichung gleich sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, was einen Einfluss der Probenposition auf die Oberflächenrauheit bestätigt. Proben die nah am Inertgaseinlass gedruckt wurden (Bauplatte rechts) weisen im Gegensatz zu den weiter entfernten Proben (Bauplatte links) erhöhte Rauheitswerte auf.

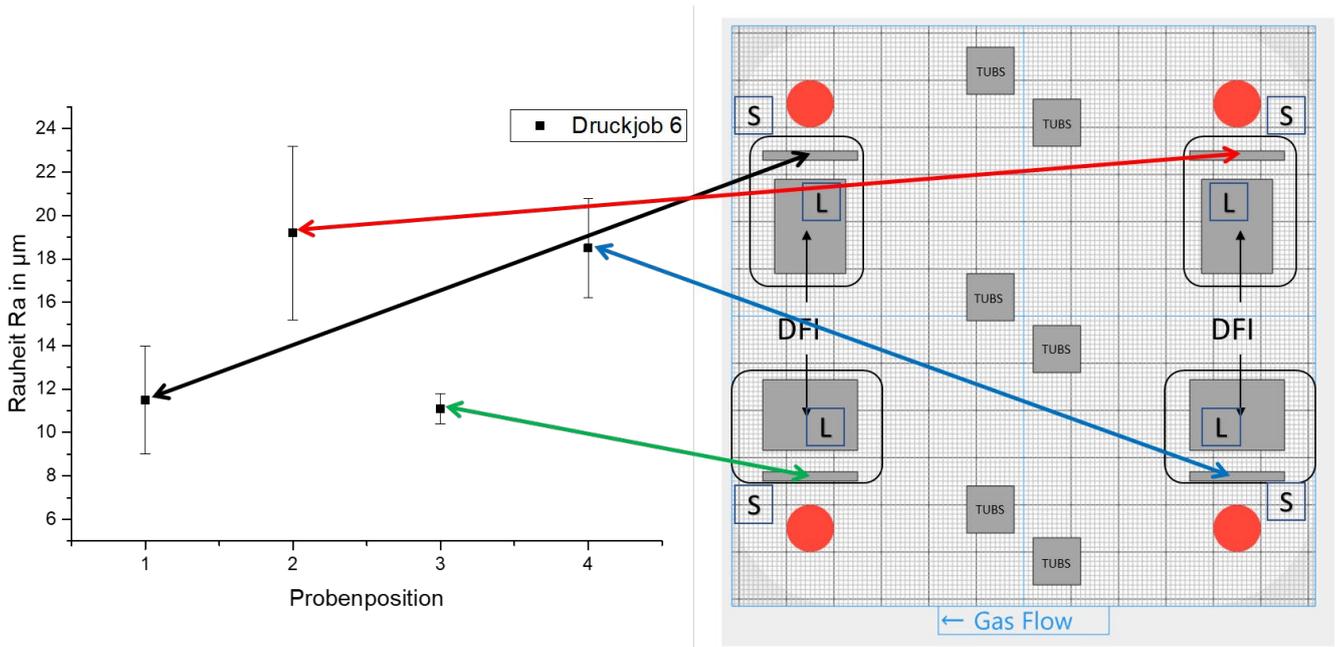


Abbildung 48: Rauheit  $R_a$  in  $\mu\text{m}$  der CP-Titan Proben aus dem SLM-Druckjob 6 (links) und der dazugehörigen CAD-Datei des Bauraums zur Darstellung der Probenposition (S = stehend gedruckt; L = liegend gedruckt).

Nach der Optimierung der Laserparameter mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung für die CP-Titan Proben wurden die Erkenntnisse auf die additive Fertigung der neuentwickelten Legierung Ti2Mo übertragen und angepasst. Abbildung 49 zeigt die Rauheitswerte der Ti2Mo Proben aus Druckjob 15. Es wurden insgesamt 32 Proben, gleichmäßig verteilt im Bauraum, mit demselben optimierten Parametersatz gedruckt.

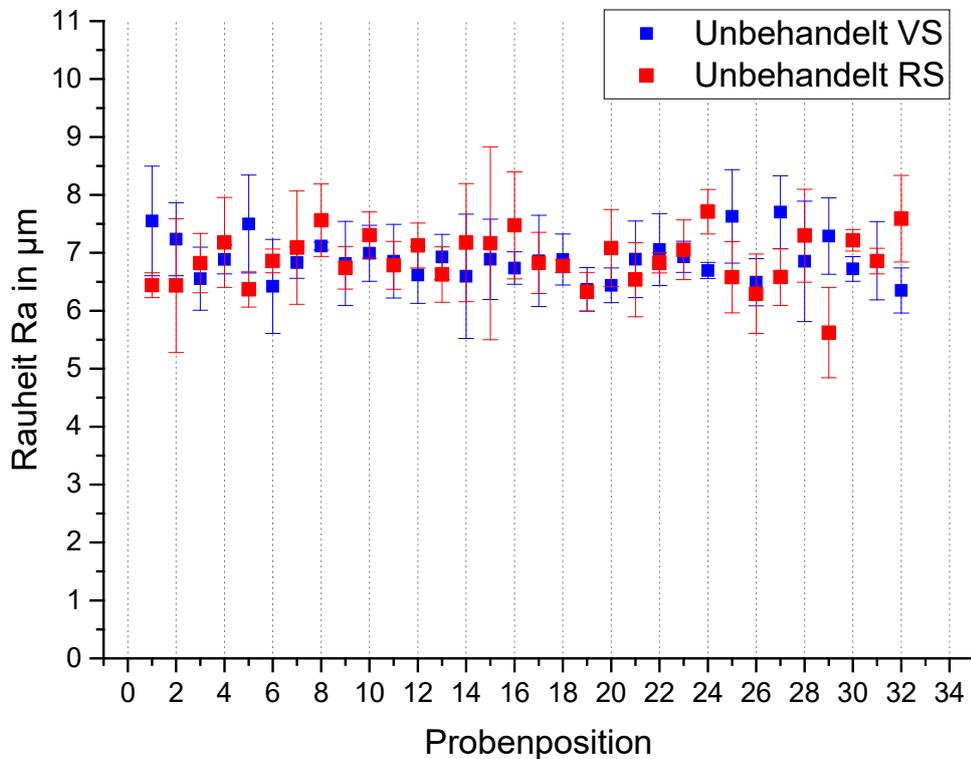


Abbildung 49: Rauheit  $R_a$  in  $\mu\text{m}$  der Ti2Mo Proben aus dem SLM-Druckjob 15. Alle Proben wurden mit dem für die Legierung entwickelten Laserparametersatz gedruckt.

Der optimierte Laser-Parametersatz resultiert in einem homogenen Schmelzfluss bei der additiven Fertigung. Dadurch werden die Rauheitswerte sowie deren Standardabweichung stark reduziert. Auch die Probenposition hat durch das gleichmäßige Aufschmelzen des Pulvers keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenrauheit.

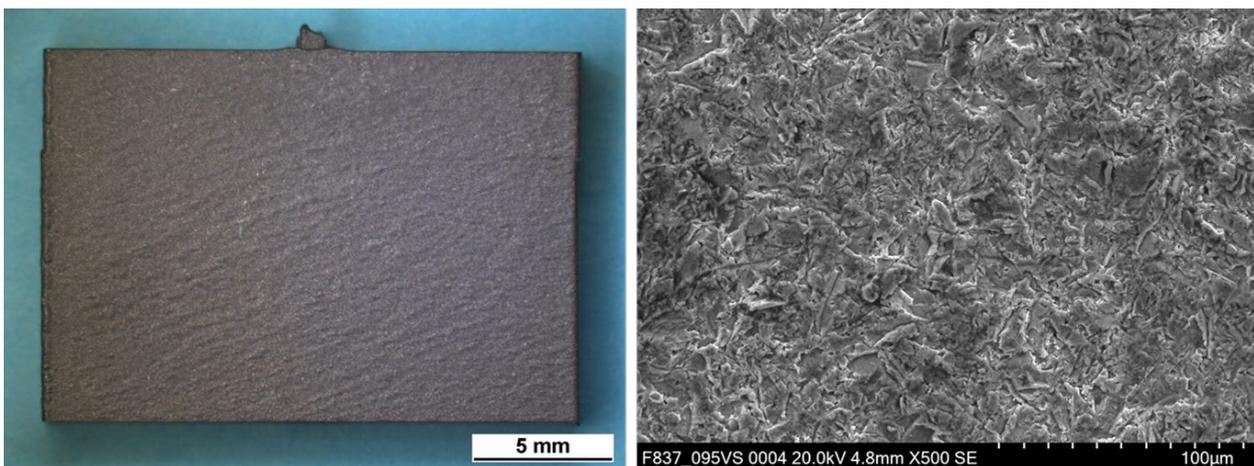
### 3.8. Oberflächentechnik

Es wurde eine Prozessroute entwickelt, um Oberflächen additiv gefertigter Titanlegierungen (insbesondere die neuentwickelte Legierung Ti2Mo), ohne den Einsatz konventioneller zerspanender Verfahren, nachzubehandeln. Dafür werden additiv gefertigte Proben direkt nach dem Druck wärmenachbehandelt und im Anschluss mit Edelkorund gestrahlt und als letztes mit Hilfe des plasmaelektrolytischen Polierens poliert. Diese Oberflächen können entweder direkt eingesetzt werden (Abutments) oder als Grundlage für weitere Oberflächenstrukturierungen dienen.

In den folgenden Unterkapiteln wird genauer auf die Prozesse des Strahlens und des plasmaelektrolytischen Polierens eingegangen. Optional können Oberflächen für einen Verschleißschutz beschichtet werden. Hierfür wurden Titandioxid-Beschichtungen mit Hilfe der plasmaelektrolytischen Oxidation aufgetragen.

#### 3.8.1. Strahlen

Das Selective-Laser-Melting Verfahren resultiert in inhomogenen Oberflächen, die Partikel und Verunreinigungen aufweisen. Durch einen optimierten Laserparametersatz der additiven Fertigung können Inhomogenitäten zwar verringert, jedoch nicht verhindert. Daher wurden die Oberflächen der additiv gefertigten Titanlegierungen mit Hilfe des Druckluftstrahlens nachbehandelt. Als Strahlmittel stellte sich ein feinkörniges, scharfkantiges und hochreines Edelkorund-Strahlmittel als geeignet heraus. Mit diesem Strahlmittel können Partikel, die an der Oberfläche der additiv gefertigten Proben haften, leicht entfernt werden und es entstehen gleichmäßig aufgeraute Oberflächen, Abbildung 50.



**Abbildung 50: Makroskopische- (links) und REM-Aufnahme (rechts) einer mit Edelkorund gestrahlten Probe.**

Dies zeigt sich zudem in den gemessenen Rauheitswerten, Abbildung 51. Die Rauheitswerte der unbehandelten Proben aus Druckjob 12 konnten mit Hilfe des Strahlens mit Edelkorund stark herabgesetzt und die Standardabweichungen verringert werden. Somit konnte die mittlere Rauheit von ca. 7 µm auf ca. 3 µm herabgesetzt werden.

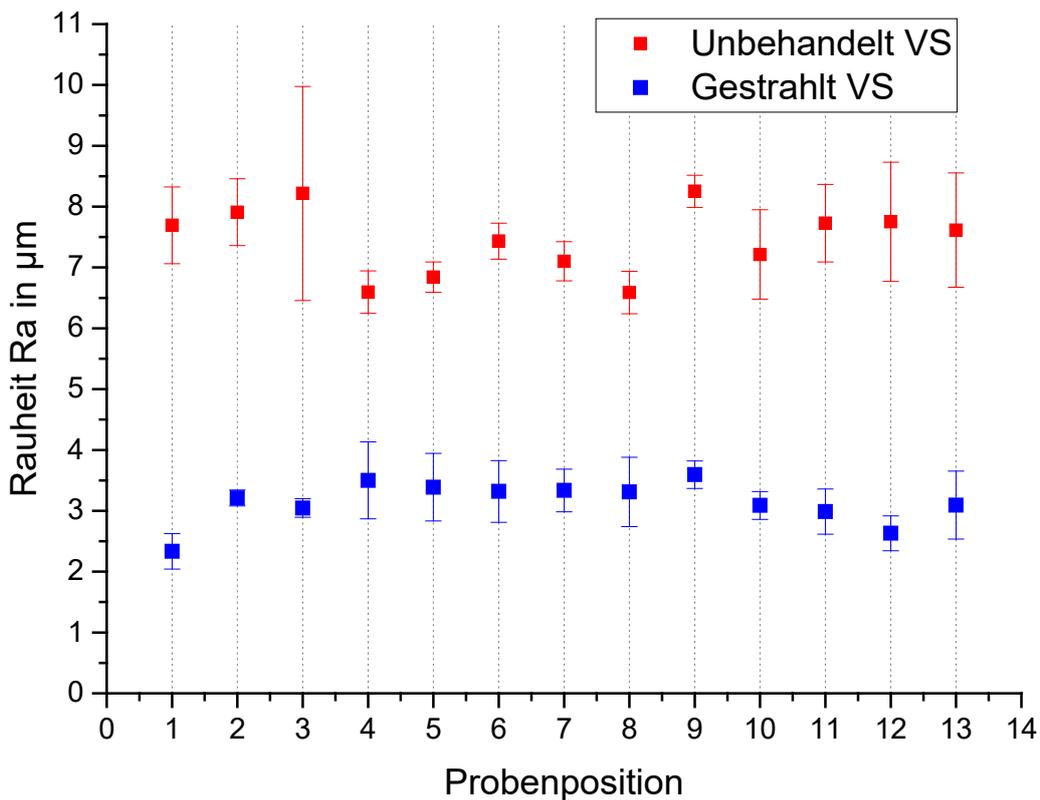
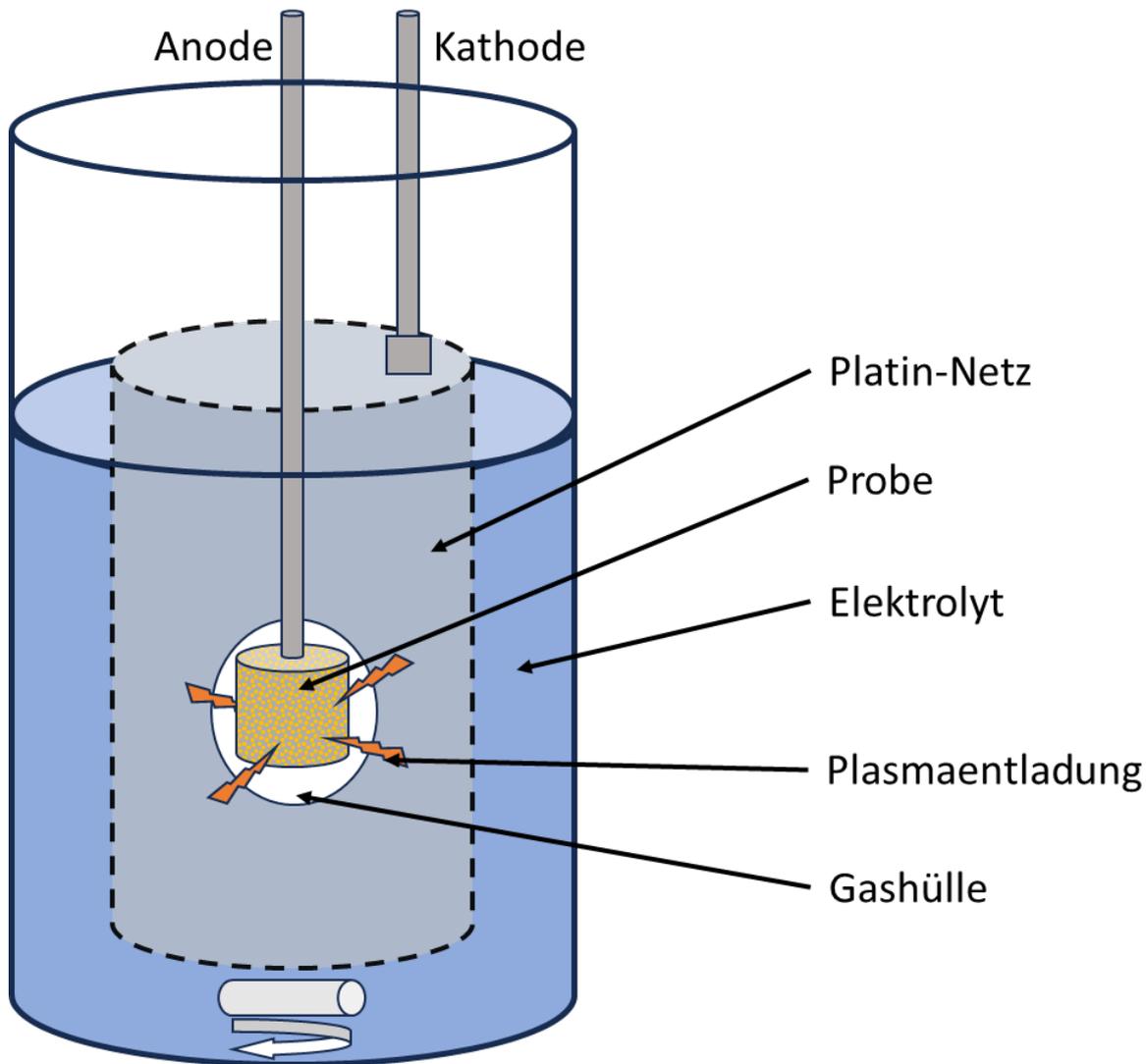


Abbildung 51: Vergleich der Rauheitswerte  $R_a$  in  $\mu\text{m}$  der Ti2Mo Proben aus Druckjob 12 im unbehandelten (rot) und mit Edelkorund gestrahlten (blau) Zustand.

### 3.8.2. Plasmaelektrolytisches Polieren

Nachdem alle überschüssigen Partikel und Verunreinigungen von der Oberfläche mit Hilfe des Strahlens entfernt wurden, wurden die Proben poliert, um standardisierte Oberflächen für additiv gefertigte Bauteile zu erzeugen. Anstatt mechanischer Poliertechniken und dem konventionellen Elektropolieren wurde der Prozess des plasmaelektrolytischen Polierens für die neu entwickelte Legierung genutzt. Mit diesem Verfahren können Titanbauteile schnell und nachhaltig poliert werden.

Für diesen Prozess wird eine Titanprobe als Anode und ein Platinnetz als Kathode geschaltet und in ein temperiertes Elektrolytbecken gegangen, Abbildung 52. Durch das Anlegen sehr hoher Spannungen ( $>180\text{ V}$ ) entsteht eine Gashölle, die die Probe umhüllt und über die Plasmaentladungen erfolgen. Diese Entladungen polieren die Oberfläche, indem immer die nächstgelegenen Oberflächenspitzen abgetragen werden. In Abhängigkeit des Elektrolyten können jedoch auch Schichten aufgetragen werden, anstatt eines Materialabtrags.



**Abbildung 52: Schematischer Aufbau plasmalektrolytischer Prozesse wie dem plasmalektrolytischen Polieren oder der plasmalektrolytischen Oxidation.**

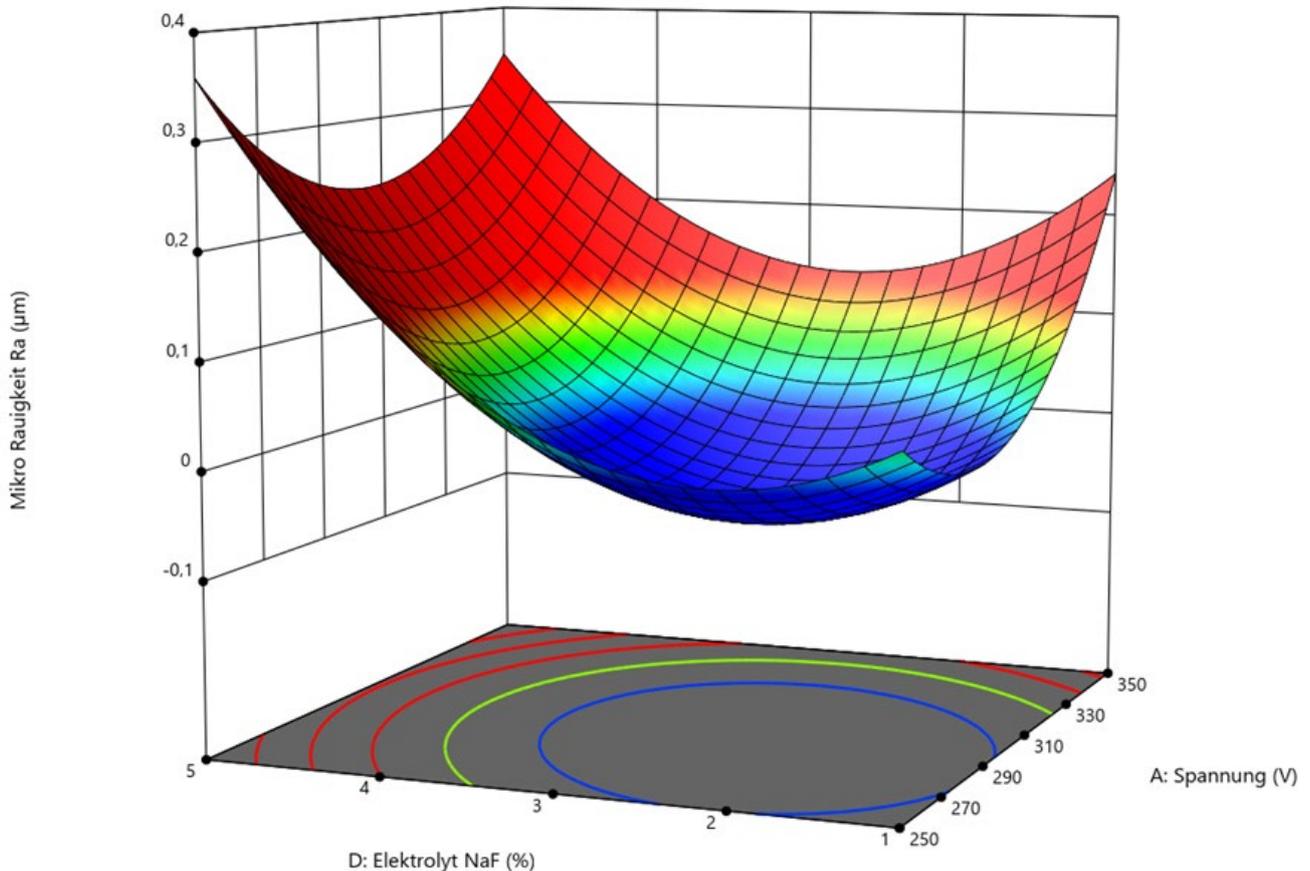
Für das plasmalektrolytische Polieren wird ein wässriger Elektrolyt, der Fluorid enthält, benötigt (91). Titan erzeugt mit Fluorid über die Plasmaentladungen Titantetrafluorid ( $\text{TiF}_4$ ). Diese Verbindung ist spröde und wird daher abgetragen (183). Der in diesem Projekt verwendete Elektrolyt beinhaltet Natriumfluorid ( $\text{NaF}$ ) als Fluoridspezies und Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zur Umsetzung des Natriumfluorids. Es werden nur sehr geringe Konzentrationen der ungefährlichen Substanzen benötigt.

Insgesamt gibt es vier Hauptparameter für das plasmalektrolytische Polieren:

1. Konzentration Natriumfluorid (1-5%ig)
2. Konzentration Ammoniumchlorid (1-5%ig)
3. Angelegte Spannung (250-350 V)
4. Prozesszeit (60-600 s)

Zur Ermittlung optimaler Prozessparameter zum plasmalektrolytischen Polieren von Titan wurde die statistische Versuchsplanung genutzt. Abbildung 53 zeigt die bildliche Darstellung des statistischen Versuchsplans. Dabei wird Mikrorauigkeit in Abhängigkeit der Natriumfluorid-Konzentration und der angelegten Spannung gezeigt. Diese Parameter haben den größten Einfluss auf das

Polierergebnis. Der entworfene Versuchsplan wurde an konventionell gefertigten CP-Titan Proben durchgeführt. Dafür wurden alle Proben mit Edelmetall gestrahlt, um mit der gleichen Startrauigkeit zu starten und den Einfluss des plasmaelektrolytischen Polierens zu identifizieren.



**Abbildung 53: Grafische Darstellung der statistischen Versuchsplanung (Mikrorauigkeit in Abhängigkeit des Elektrolytenzusatzes Natriumfluorid in Prozent und der angelegten Spannung in V) für den Prozess des plasmaelektrolytischen Polierens.**

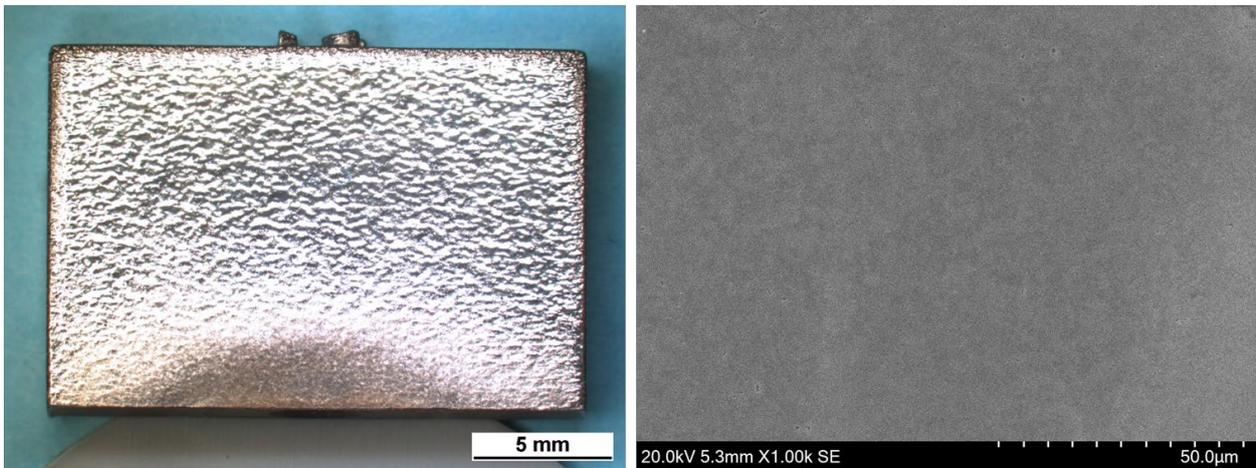
Die Zielgröße ist in diesem Fall die Mikrorauigkeit  $R_a$  in  $\mu\text{m}$ . Die Mikrorauigkeit steht für eine Profilmessstrecke von nur  $100\ \mu\text{m}$ . Diese wird verwendet, da durch den SLM-Prozess eine charakteristische makroskopische Oberfläche zurückbleibt, Abbildung 54, die durch das Strahlen alleine nicht angeglichen werden kann.

Die gewonnenen Informationen aus der statistischen Versuchsplanung wurden auf die neu entwickelte Legierung Ti2Mo übertragen. Die optimierten Prozessparameter zum plasmaelektrolytischen Polieren der Legierung Ti2Mo sind:

1. Natriumfluorid: **2%**
2. Ammoniumchlorid: **2%**
3. Angelegte Spannung: **300 V**
4. Prozesszeit: **600 s**

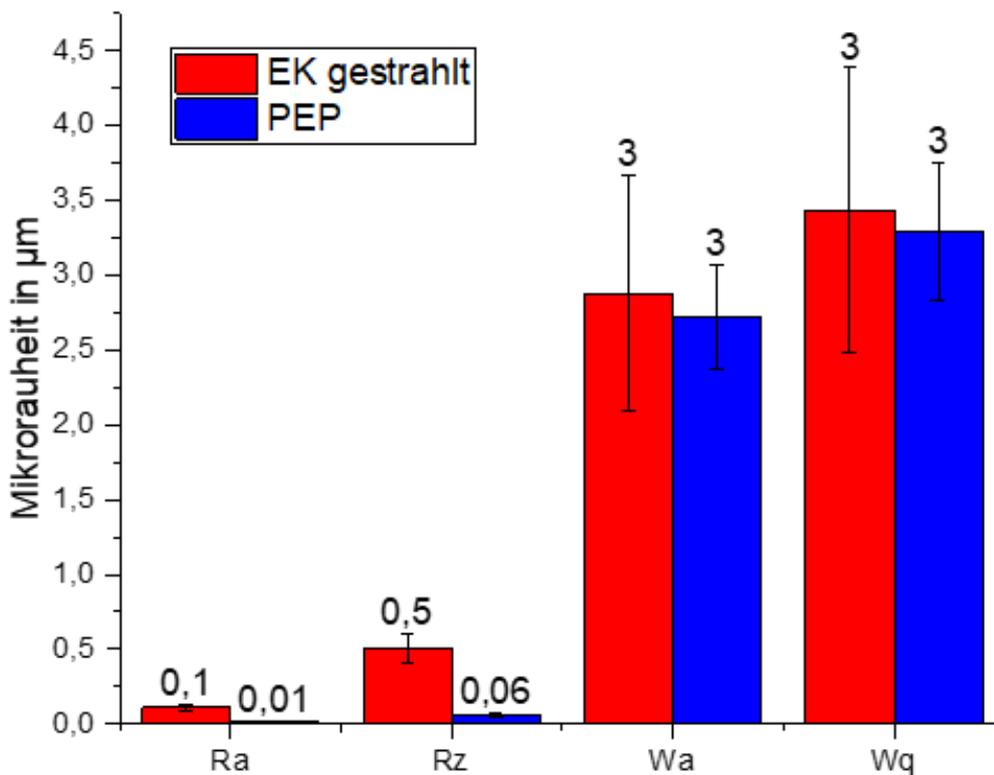
Der Elektrolyt wurde für jeden Versuch auf  $85\ ^\circ\text{C}$  mit einer Heizplatte temperiert.

Der Effekt des plasmaelektrolytischen Polierens wird in Abbildung 54 gezeigt. Die makroskopische Aufnahme zeigt eine polierte Probe, die das Licht stark reflektiert. In der REM-Aufnahme kann eine glatte und homogene Oberfläche erkannt werden.



**Abbildung 54: Effekt des plasmaelektrolytischen Polierens. Links makroskopische Aufnahme einer polierten Probe und rechts die dazugehörige REM-Aufnahme mit 1000facher Vergrößerung.**

Der Effekt des plasmaelektrolytischen Polierens wird auch beim Vergleich der Rauheit zwischen gestrahlten und polierten additiv gefertigten Proben deutlich, Abbildung 55. Die Welligkeiten der gestrahlten und polierten Proben unterscheiden sich kaum, da durch das plasmaelektrolytische Polieren die generelle Form des Bauteils nicht beeinflusst wird.

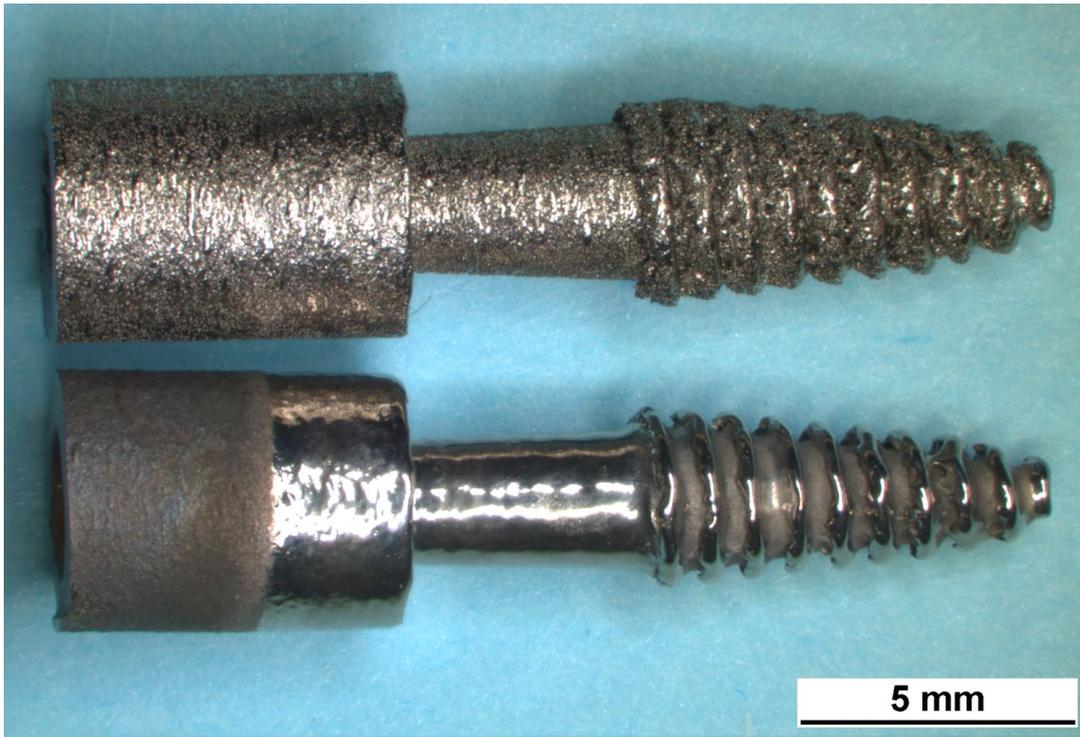


**Abbildung 55: Vergleich der Rauheit ( $R_a$ ,  $R_z$ ) und Welligkeit ( $W_a$ ,  $W_q$ ) der gestrahlten und plasmaelektrolytisch polierten Proben über eine Messstrecke von 100 µm (Mikrorauheit).**

Die mittlere Rauheit  $R_a$  und die Rautiefe  $R_z$  zeigen, dass durch den optimierten Prozess des plasmaelektrolytischen Polierens die Mikrorauheit auf ein Minimum reduziert werden kann.

### 3.8.3. Muster-Dentalimplantat

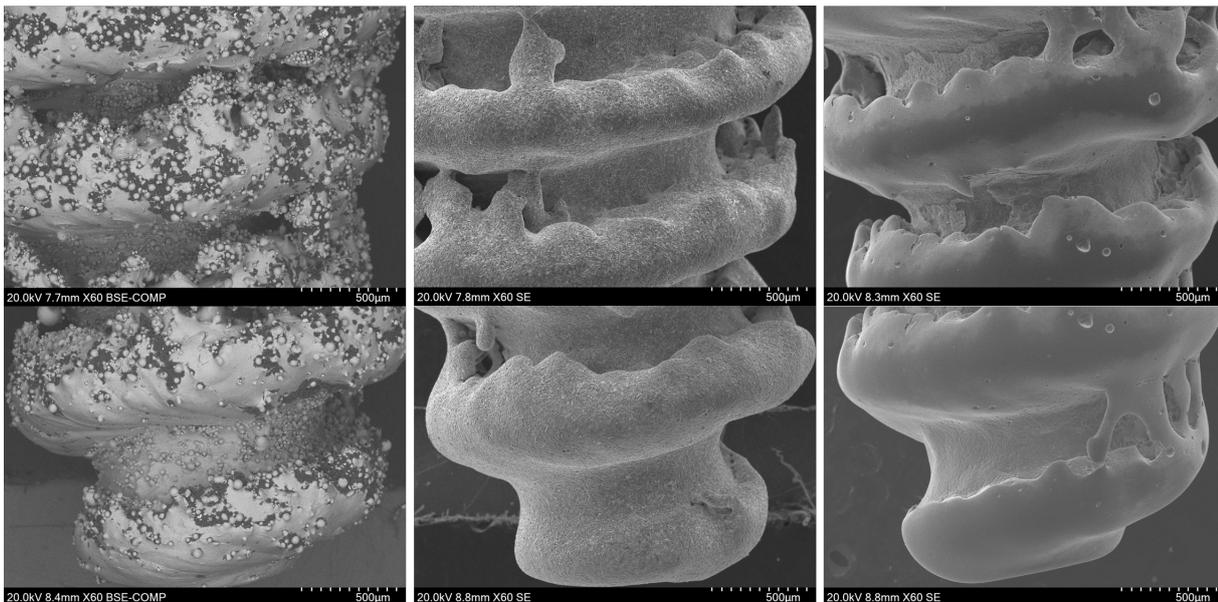
Um zu testen, ob die entwickelte Prozessroute auch für komplexe Bauteilgeometrien genutzt werden kann, wurden Muster-Dentalimplantatschrauben additiv gefertigt. Abbildung 56 zeigt den Vergleich einer unbehandelten Dentalimplantatschraube (oben) und einer mit der Prozessroute nachbehandelten Probe (unten).



**Abbildung 56: Makroskopische Aufnahme: Vergleich additiv gefertigter Ti2Mo-Musterdentalimplantate im unbehandelten Zustand (oben) und nach der Oberflächenbehandlung der neu entwickelten Prozessroute (unten).**

Durch die Nachbehandlung können hochpolierte Implantatschrauben gefertigt werden. Alle überschüssigen Partikel wurden entfernt und die inneren Bereiche des Gewindes kommen zum Vorschein. Die geplante Bauteilgeometrie wird durch die Prozessroute nicht beeinflusst.

Es fällt auf, dass die inneren Bereiche des Schraubengewindes nicht hochpoliert sind. Um dies genauer zu untersuchen wurden REM-Aufnahmen der Dentalimplantatschrauben in den verschiedenen Bearbeitungsschritten aufgenommen, Abbildung 57. Auf der linken Seite wird die unbehandelte Dentalimplantatschraube gezeigt, die viele Partikel und Verunreinigungen an der Oberfläche aufweist. In der Mitte wird die mit Edelkorund gestrahlte Probe dargestellt. Alle überschüssigen Partikel und Verunreinigungen wurden entfernt und es bleibt eine gleichmäßig aufgegraute Oberfläche zurück. Die rechte Seite zeigt die gestrahlte und zusätzlich plasmaelektrolytisch polierte Dentalimplantatschraube. Die äußeren Bereiche des Gewindes wurden hochpoliert, während die inneren Bereiche eine Restrauheit aufzeigen, da die Plasmaentladungen bevorzugt an den äußeren Bereichen stattfinden (kürzester Abstand zur Oberfläche).

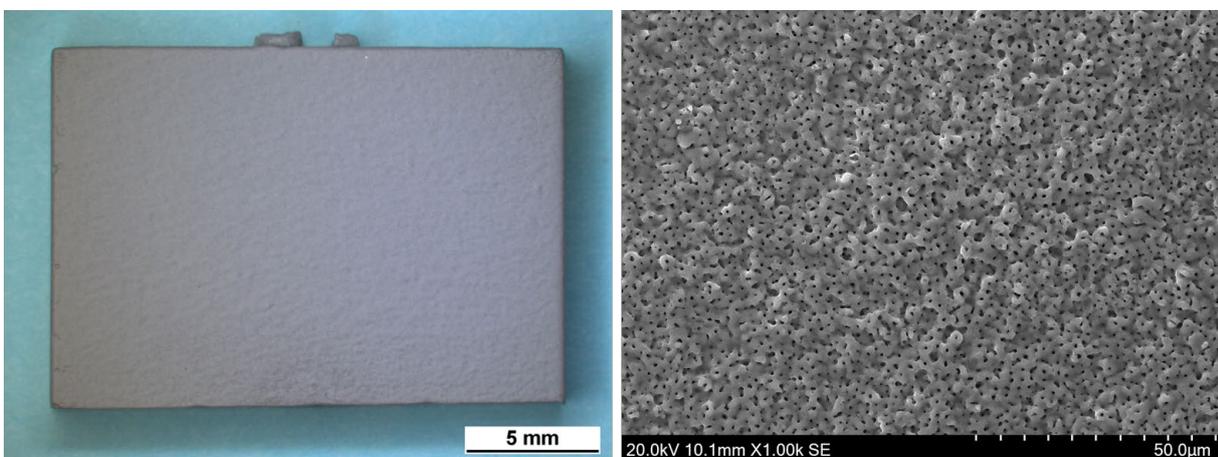


**Abbildung 57: REM-Aufnahmen (60facher Vergrößerung) der additiv gefertigten Musterdentalimplantat-Proben im unbehandelten (links), gestrahlten (Mitte) und plasmalektrolytisch polierten Zustand.**

Insgesamt werden für die Oberflächennachbearbeitung der additiv gefertigten Proben mittels der entwickelten Prozessroute nur 20-30 Minuten benötigt. Die Prozessroute stellt somit eine schnelle, kostengünstige und nachhaltige Methode zur Nachbearbeitung additiv gefertigter Titanmaterialien dar, besonders im Vergleich mit konventionellen Methoden.

### 3.8.4. Plasmalektrolytische Oxidation

Als optionaler Verschleißschutz wurden Titandioxid-Beschichtungen mittels der plasmalektrolytischen Oxidation aufgetragen. Der Prozess der plasmalektrolytischen Oxidation ist der gleiche wie für das plasmalektrolytische Polieren, Abbildung 52. Der einzige Unterschied liegt im Elektrolyten. Dieser wässrige Elektrolyt besteht aus 0,1 M Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) und 0,01 M Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) (1). Die mit der entwickelten Prozessroute nachbehandelten Probenoberflächen dienen als Untergrund für die Beschichtung. Abbildung 58 zeigt eine mittels der plasmalektrolytischen Oxidation beschichtete Probe.



**Abbildung 58: Beschichtung mit Hilfe der plasmalektrolytischen Oxidation. Links makroskopische Aufnahme einer mit Titandioxid beschichteten Probe und rechts die dazugehörige REM-Aufnahme mit 1000facher Vergrößerung.**

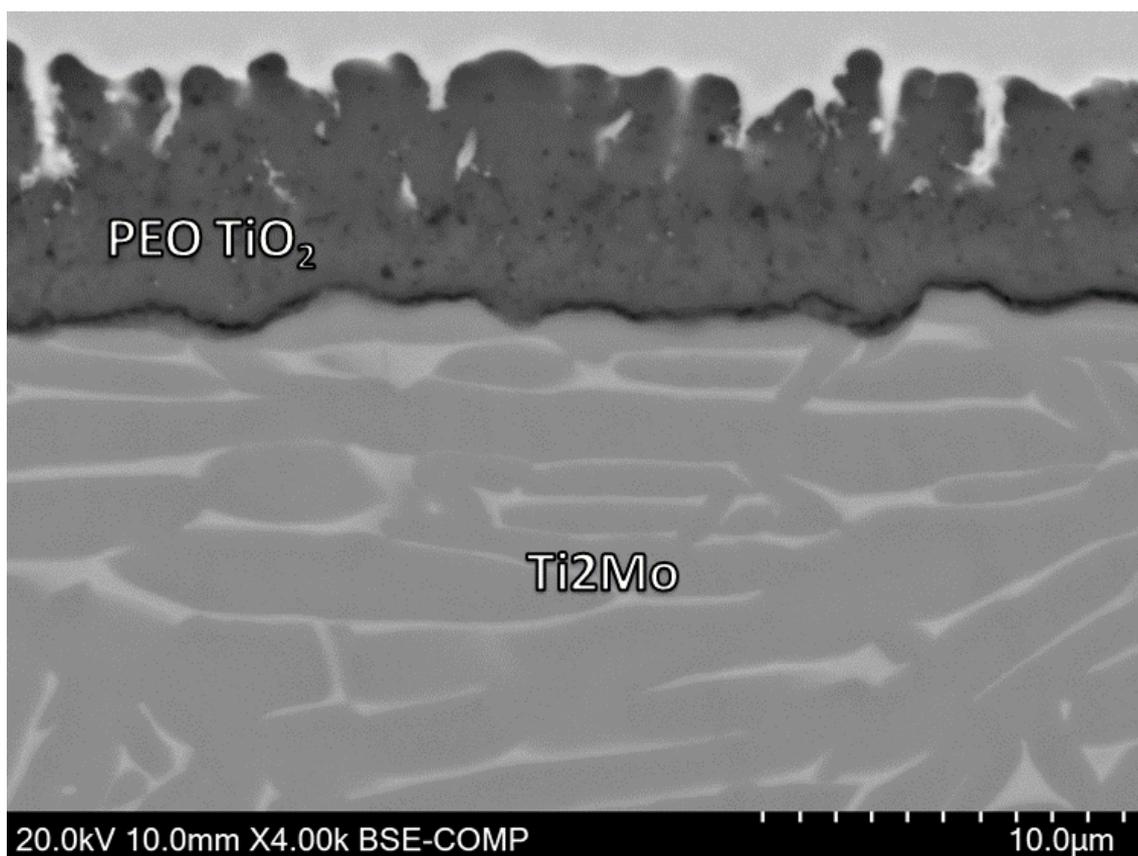
Über die Plasmaentladungen entstehen mit dem Elektrolyten und der Probenoberfläche Titandioxid, das sich mit der Oberfläche verbindet und somit zum Schichtaufbau führt. Ab einer bestimmten Schichtdicke finden die Plasmaentladungen durch die bereits gebildeten Schichten statt und erzeugen somit die charakteristische kraterähnliche Oberflächenstruktur (184).

Folgende Prozessparameter wurden für die potentiostatische plasmaelektrolytische Oxidation genutzt:

1. Schwefelsäure: **0,1 M**
2. Phosphorsäure: **0,01 M**
3. Angelegte Spannung: **300 V**
4. Prozesszeit: **60 s**

Es entstehen Titandioxidschichten mit einer guten Adhäsion zur Probenoberfläche. Alle Beschichtungen bestanden den „Tesa-Test“, bei dem ein Klebestreifen auf der Beschichtung aufgebracht und abgezogen wird. Bei einer unzureichenden Adhäsion werden Beschichtungen mit abgezogen.

Abbildung 59 zeigt die REM-Aufnahme eines Querschliffes einer additiv gefertigten Ti<sub>2</sub>Mo-Probe nach der Beschichtung mit Hilfe der plasmaelektrolytischen Oxidation. Man kann erkennen, dass die gebildete Schicht aus einer dichten Barrierschicht, welche direkt mit der Probenoberfläche verbunden ist, und einem porösen Schichtbereich darüber besteht.



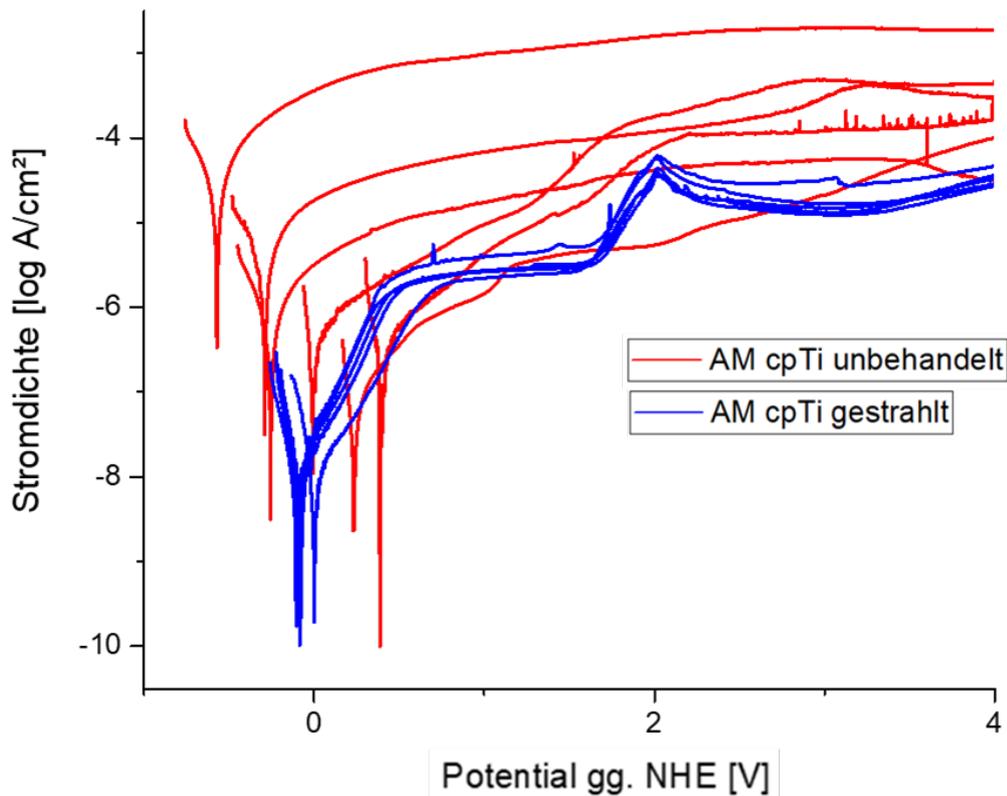
**Abbildung 59: REM-Aufnahme eines Querschliffes einer additiv gefertigten Ti<sub>2</sub>Mo-Probe nach der Beschichtung mit Hilfe der plasmaelektrolytischen Oxidation.**

### **3.9. Korrosionstests**

Zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit wurden potentiodynamische Polarisations- und Tribo-korrosionstest an den additiv gefertigten Legierungen durchgeführt. Für realitätsnahe Bedingungen fanden alle Experimente in künstlichen Körperflüssigkeiten (Hanks' Solution) bei 37 °C (Körpertemperatur) statt.

#### **3.9.1. Potentiodynamische Polarisation**

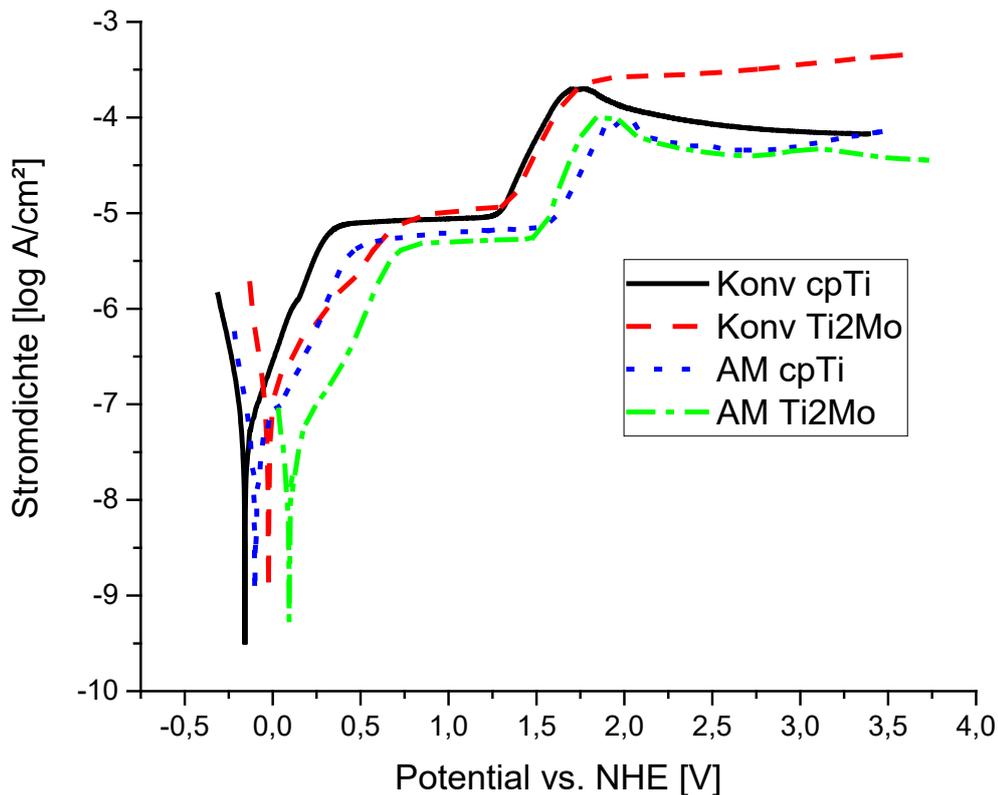
Wie bereits in Kapitel 3.7 „Einfluss LPBF-Verfahren auf die Oberfläche“ beschrieben, besitzen die additiv gefertigten Titanlegierungen inhomogene Oberflächen aufgrund von Schmelzbahnspuren, Partikeln und Verunreinigungen. Daher wurde zu Beginn des Projekts entschieden, dass alle Proben nach der additiven Fertigung gestrahlt werden und dann erst auf ihre Korrosionseigenschaften getestet werden. Zur Bestimmung der Korrosionseigenschaften wurde die potentiodynamische Polarisation verwendet. Je höher das aus den Polarisationskurven als Nulldurchgang abgeleitete Korrosionspotential (Abszisse), desto edler ist ein Material und weniger anfällig für Oxidation. Je niedriger die dem Korrosionspotential zugeordnete Stromdichte (Ordinate), desto höher ist die Korrosionsbeständigkeit, denn es wird auf eine bestimmte Fläche ein geringerer Strom gemessen, der für eine stärkere Passivität spricht. Der Unterschied der Korrosionseigenschaften unbehandelter (rote Kurven) und gestrahlter Proben (blaue Kurven) wird in Abbildung 60 klar. Die stark inhomogenen Oberflächen können zur Aufkonzentration des Elektrolyten führen und somit die Korrosionsbeständigkeit herabsetzen. Somit ließen sich die Korrosionseigenschaften nur schwer mit z.B. den Laserparametern des SLM-Verfahrens in Zusammenhang bringen. Durch den Prozess des Strahlens können Oberflächenstrukturen angeglichen und besser verglichen werden.



**Abbildung 60: Vergleich der potentiodynamischen Polarisationsmessungen additiv gefertigter CP-Titan Proben im unbehandelten (rot) und gestrahlten Zustand (blau).**

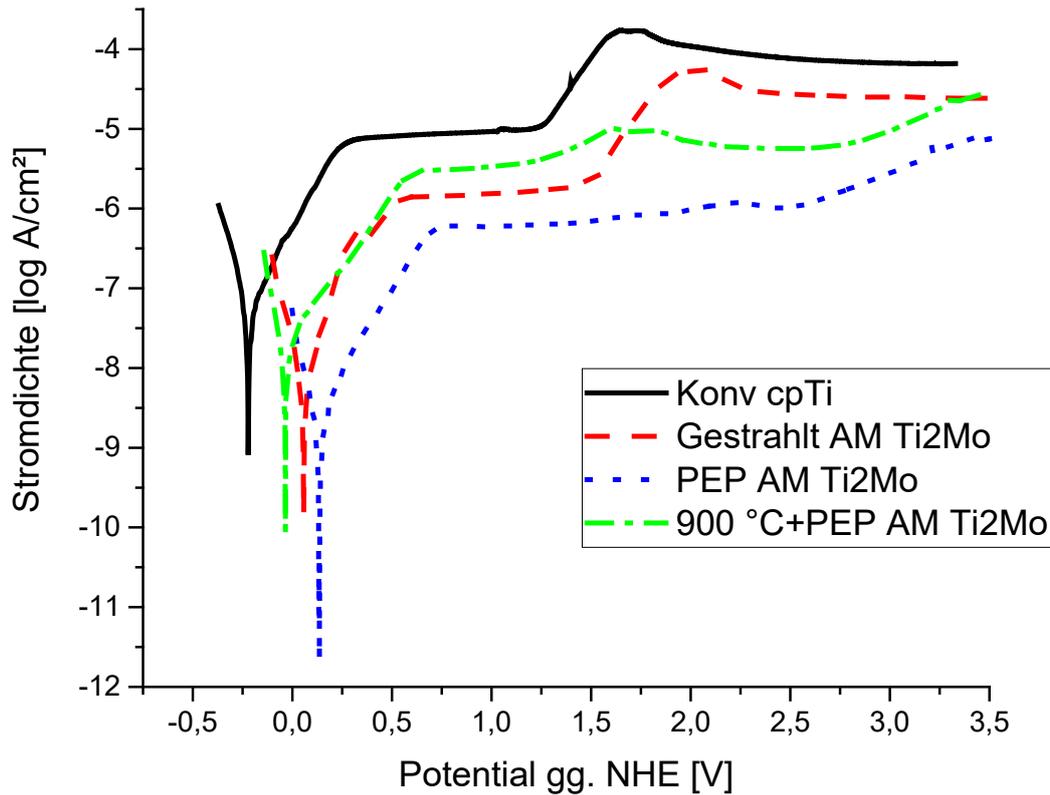
Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Legierungsentwicklung und der Fertigungsmethode auf die Korrosionseigenschaften getestet. Abbildung 61 zeigt den Vergleich der potentiodynamischen Polarisationskurven der CP-Titan und Ti2Mo Proben, je konventionell (gegossen) und additiv (SLM) gefertigt. Alle Kurven bzw. Werkstoffe zeigen sehr gute Korrosionseigenschaften auf, mit Korrosionspotentialen zwischen -0,2 V und +0,2 V, gemessen gegen die Normalwasserstoff-Elektrode, und Korrosionsstromdichten im nA-Bereich. Die Legierungsentwicklung scheint einen positiven Effekt auf die Korrosionseigenschaften zu bewirken, da die Polarisationskurve der konventionell gefertigten Ti2Mo Legierung (rote Kurve) ein um 0,2 V höheres Korrosionspotential aufweist im Gegensatz zu der Polarisationskurve der konventionell gefertigten CP-Titan Probe (schwarze Kurve). Auch die additive Fertigung scheint einen positiven Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit zu haben. Die Polarisationskurve am additiv gefertigten CP-Titan (blaue Kurve) zeigt eine niedrigere Korrosionsstromdichte im Vergleich zu der konventionell gefertigten Legierung (schwarze Kurve). Das gleiche gilt auch für die Legierung Ti2Mo im konventionell (rote Kurve) und additiv gefertigten (grüne Kurve) Zustand. Dies kann an der Bildung eines feinkörnigen Gefüges, das durch die hohen Abkühlgeschwindigkeiten des SLM-Prozesses entsteht, erklärt werden. Eine feinere Mikrostruktur mit kleinen Körnern und den damit verbundenen Korngrenzen kann Passivschichten schneller ausbilden als ein grobkörniges Gefüge (185). Die additiv gefertigte Ti2Mo Legierung zeigt im Vergleich die besten Korrosionseigenschaften auf.

Alle Kurven liegen jedoch sehr nah beieinander, was für sehr ähnliche Korrosionsbeständigkeiten spricht. Daher kann gesagt werden, dass die neuentwickelte und additiv gefertigte Legierung Ti2Mo mindestens genauso gute Korrosionseigenschaften aufweist wie momentan bereits verwendete und konventionell gefertigte Titanlegierungen.



**Abbildung 61: Vergleich der potentiodynamischen Polarisationsmessungen von CP-Titan und Ti2Mo Proben, je konventionell (gegossen) und additiv (SLM) gefertigt.**

Als letztes wurde der Einfluss der Oberflächentechnik, bzw. der einzelnen Schritte der entwickelten Prozessroute zur Nachbearbeitung der additiv gefertigten Legierung Ti2Mo, auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht, Abbildung 62. Als Vergleich dient die Polarisationskurve einer konventionell gefertigten CP-Titan Probe (schwarze Kurve). Man kann erkennen, dass das Verfahren des plasmaelektrolytischen Polierens einen stark positiven Effekt auf die Korrosionseigenschaften hat, da die Polarisationskurve ein positiveres Korrosionspotential, sowie eine geringere Korrosionsstromdichte aufweist (blaue Kurve). Durch das Ebnet der Oberfläche und die Verringerung der Mikrorauigkeit kann sich eine homogenere und dichtere Passivschicht bilden. Eine zusätzliche Glühung bei 900 °C erzeugt ein zweiphasiges Gefüge ( $\alpha+\beta$ -Titan) und vergrößert dieses. Durch das Vorliegen zweier Phasen, die leicht unterschiedliche Korrosionspotentiale aufweisen, kann es zur Bildung eines Lokalelements kommen, welches die Korrosionsbeständigkeit herabsetzt. Auch die Vergrößerung des Gefüges stört die schnelle Bildung einer homogenen und dichten Passivschicht. Somit verschiebt sich die Lage der Polarisationskurve zu niedrigeren Potentialen und höheren Stromdichten (grüne Kurve) und liegt nun wieder ungefähr auf der Höhe der Polarisationskurve der gestrahlten und ungeglühten Ti2Mo Probe. Im Vergleich zu CP-Titan zeigt jedoch jede Oberflächenmodifikation der Ti2Mo Proben bessere Korrosionseigenschaften auf.

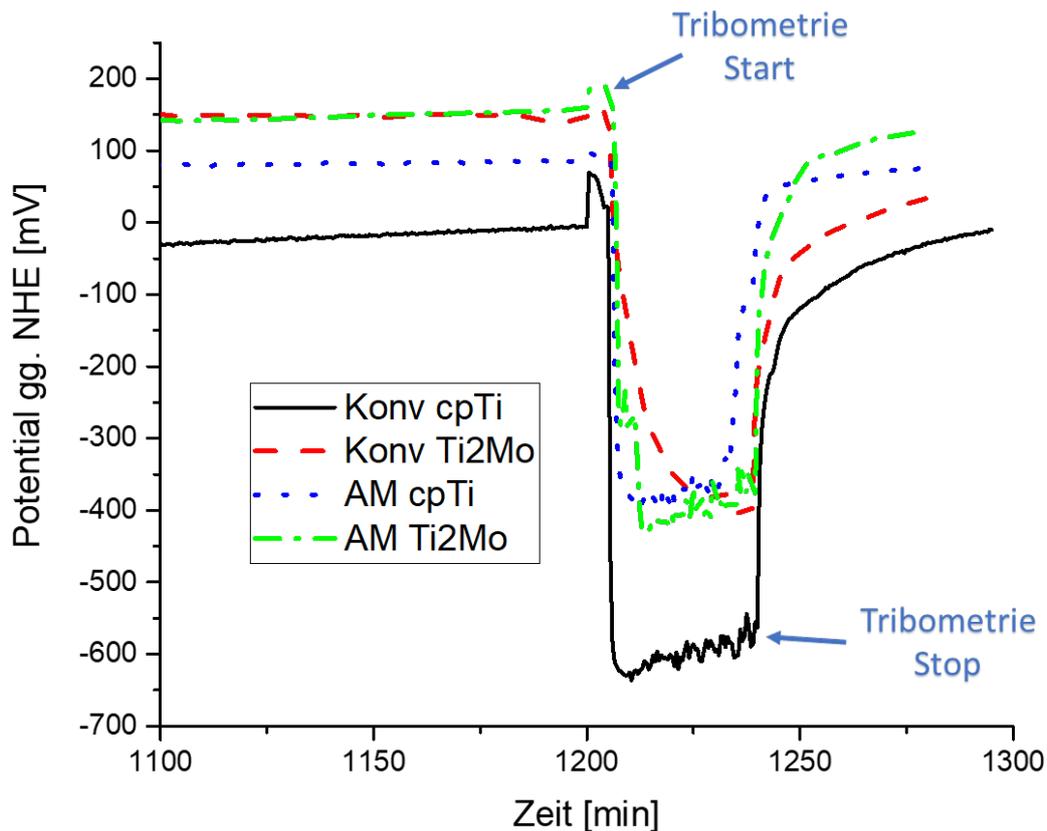


**Abbildung 62: Vergleich der potentiodynamischen Polarisationsmessungen der additiv gefertigten Ti2Mo Proben in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung. Die Polarisationskurve einer konventionell gefertigten CP-Titan Probe dient als zusätzlicher Vergleich.**

### 3.9.2. Tribokorrosion

Neben der potentiodynamischen Polarisation wurden zusätzlich Tribokorrosionstests durchgeführt, um den Einfluss des Verschleißes auf die Korrosionseigenschaften zu untersuchen. Die folgenden Messungen zeigen den Verlauf des Ruhepotentials während des Versuchs. Sobald der Verschleiß durch ein Tribometer eintritt, sinkt das Potential auf ein bestimmtes Plateau, das als Aktivpotential beschrieben wird. Sobald die Reibung durch das Tribometer endet, erholt sich das Potential in einer festgelegten Zeit von 45 Minuten auf ein bestimmtes Potential, das als Erholungspotential beschrieben wird. Im ersten Schritt wurde der Einfluss der Legierungsentwicklung sowie die Fertigungsmethode auf die Tribokorrosionseigenschaften getestet, Abbildung 63.

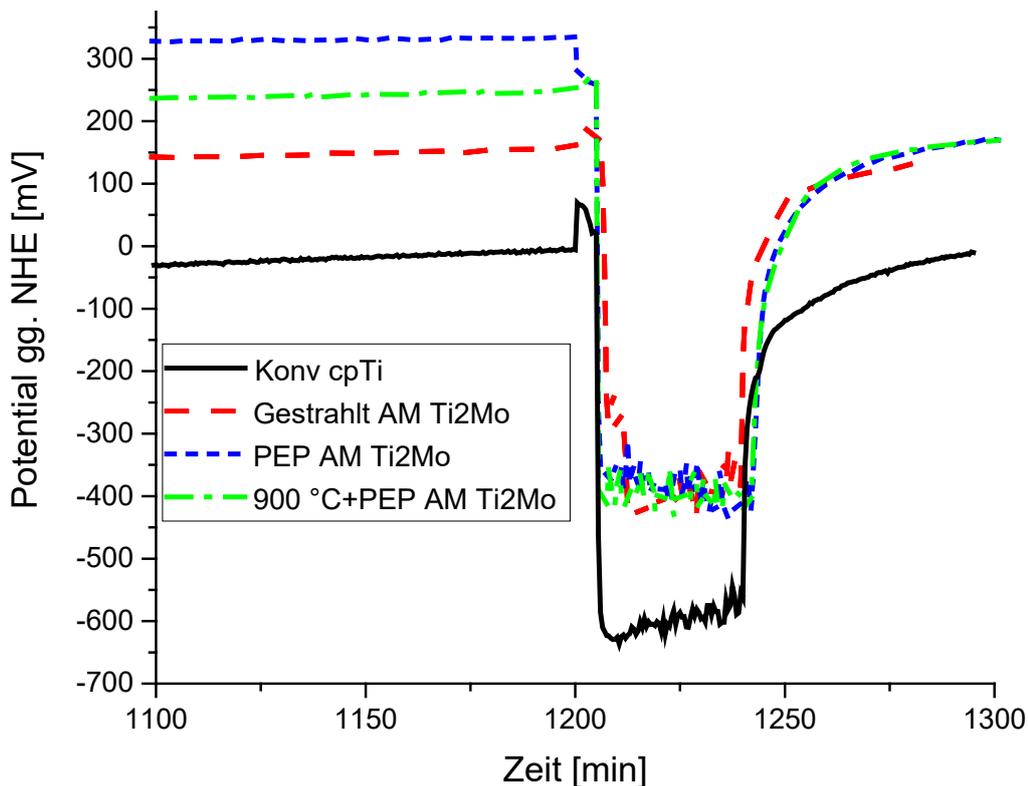
Die Ti2Mo Legierung zeigt im Gegensatz zu CP-Titan mit beiden Fertigungsmethoden ein erhöhtes Ruhepotential auf. Wie bereits bei den potentiodynamischen Polarisationsmessungen ersichtlich ist, hat die additive Fertigung einen positiven Effekt auf das Potential, was besonders bei den CP-Titan Proben im konventionell (schwarze Kurve) und additiv gefertigten (blaue Kurve) Zustand deutlich wird. Nachdem die Tribometrie einsetzt, fällt das Potential stark ab, bis das Aktivpotential erreicht ist. Das konventionell gefertigte CP-Titan hat ein Aktivpotential von ca. -600 mV, alle anderen Probenzustände weisen ein höheres Aktivpotential von ca. -400mV auf. Allein die additive Fertigung hat bei der CP-Titan Probe, im Gegensatz zur konventionell gefertigten, für eine Erhöhung des Aktivpotentials von 200 mV gesorgt. Dies hängt wahrscheinlich mit der Bildung des fein martensischen  $\alpha$ -Titan Gefüges durch die hohen Abkühlraten des SLM-Prozesses zusammen.



**Abbildung 63: Vergleich der Tribokorrosionskurven (Ruhepotential mit einsetzender Tribometrie) von CP-Titan und Ti2Mo Proben, je konventionell (gegossen) und additiv (SLM) gefertigt.**

Sobald die Tribometrie stoppt, erholt sich das Potential in einer festgelegten Zeit von 45 Minuten auf das Erholungspotential. Durch die zeitliche Limitierung der Erholung können die Erholungskurven miteinander verglichen werden. Das konventionell und additiv gefertigte CP-Titan sowie die additiv gefertigte Legierung Ti2Mo können innerhalb der Erholungszeit fast die Höhe des Ruhepotentials zurückerlangen. Nur die konventionell gefertigte Legierung Ti2Mo zeigt einen deutlichen Versatz zwischen Ruhe- und Erholungspotential von ca. 150 mV auf. Da dies nicht bei der additiv gefertigten Legierung Ti2Mo auftritt, kann hier eine Verbesserung der Erholung der Passivschicht nur durch die Fertigungsmethode erkannt werden

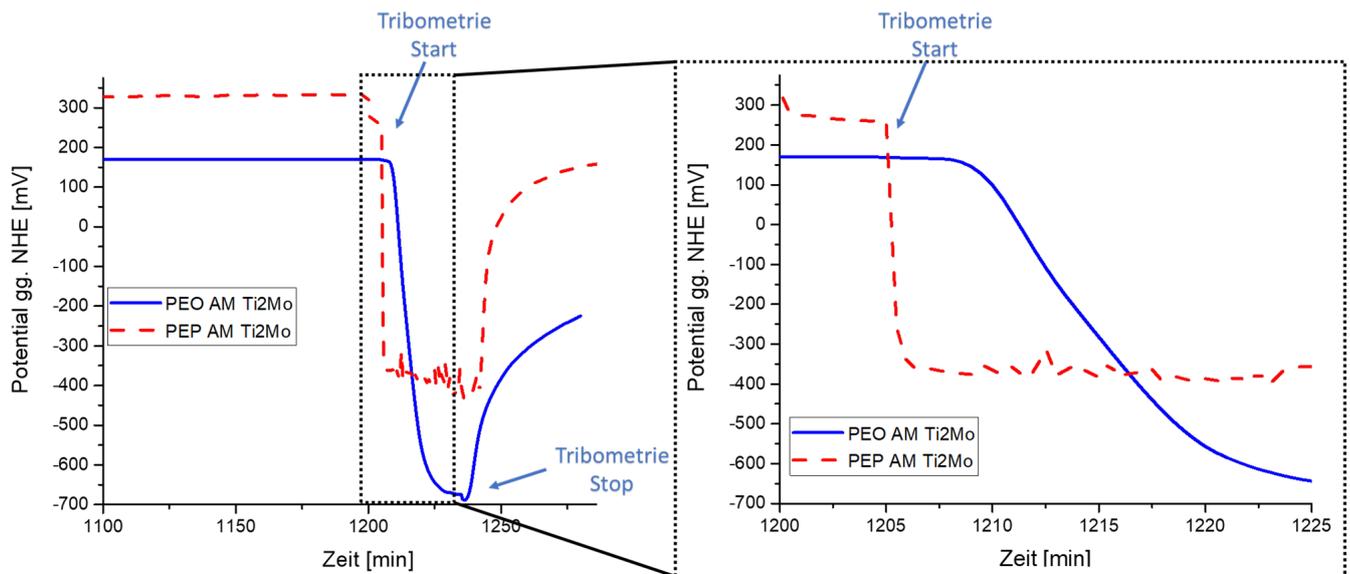
Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Oberflächentechnik, bzw. der einzelnen Schritte der entwickelten Prozessroute zur Nachbearbeitung der additiv gefertigten Legierung Ti2Mo, auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht, Abbildung 64. Als Vergleich dient die Tribokorrosionskurve einer konventionell gefertigten CP-Titan Probe (schwarze Kurve). Das Ruhepotential der Legierung Ti2Mo wird durch das plasmaelektrolytische Polieren, im Vergleich zu der gestrahlten Probe, um fast 200 mV erhöht (Vergleich rote und blaue Kurve). Durch eine zusätzliche Glühung entsteht ein vergrößertes und zweiphasiges  $\alpha+\beta$ -Titangefüge, was das Ruhepotential leicht herabsetzt (grüne Kurve). Da es sich nur um die Legierung Ti2Mo handelt, ist das Aktivpotential für alle Zustände gleich und liegt bei ca. -400 mV. Auch das Erholungspotential ist für alle drei Oberflächenmodifikationen ähnlich, da es sich nach dem Verschleiß immer um die Repassivierung der Verschleißzone handelt, die für alle Proben gleich ist.



**Abbildung 64: Vergleich der Tribokorrosionskurven der additiv gefertigten Ti<sub>2</sub>Mo Proben in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung. Die Polarisationsskurve einer konventionell gefertigten CP-Titan Probe dient als zusätzlicher Vergleich.**

Im letzten Experiment wurde untersucht, ob eine optional aufgebrachte Titandioxidbeschichtung mittels der plasmaelektrolytischen Oxidation einen Verschleißschutz bietet. Abbildung 65 zeigt den Vergleich der Tribokorrosionseigenschaften einer plasmaelektrolytisch polierten und einer mittels der plasmaelektrolytischen Oxidation beschichteten Ti<sub>2</sub>Mo Probe. Durch die charakteristische Oberflächenstruktur der PEO-Beschichtung kann sich der Elektrolyt in Poren aufkonzentrieren und setzt somit das Ruhepotential, im Gegensatz zu der plasmaelektrolytisch polierten Probe, um ca. 150 mV herab (Vergleich blaue und rote Kurve). Sobald die Tribometrie gestartet wird, fällt das Potential für die plasmaelektrolytisch polierte schlagartig ab, bis das Aktivpotential erreicht ist. Die beschichtete Probe hingegen kann die ersten fünf Minuten einen perfekten Verschleißschutz bieten. Dies wird deutlich durch das gleichbleibende Potential nach dem Start der Tribometrie. Nach fünf Minuten fällt das Potential nicht schlagartig ab, sondern verfolgt einen linearen Verlauf, der wahrscheinlich mit der Restschichtdicke der Beschichtung zusammenhängt. Man würde vermuten, dass das Aktivpotential für beide Proben ähnlich ist, da es sich um dasselbe Grundmaterial (Ti<sub>2</sub>Mo) handelt. Dies ist jedoch nicht der Fall, das Aktivpotential der beschichteten Probe liegt ca. 300 mV tiefer als das der plasmaelektrolytisch polierten Probe. Dies kann vor Allem an einem Drittkörperverschleiß liegen, der durch abgebrochene Partikel der Beschichtung entsteht. Durch diesen zusätzlichen Verschleiß wird die Oberfläche stärker beschädigt und bietet einen größeren Aktivbereich, der das Aktivpotential herabsetzt. Durch die größere Beschädigung erholt sich das Potential nach Beendigung der Tribometrie langsamer.

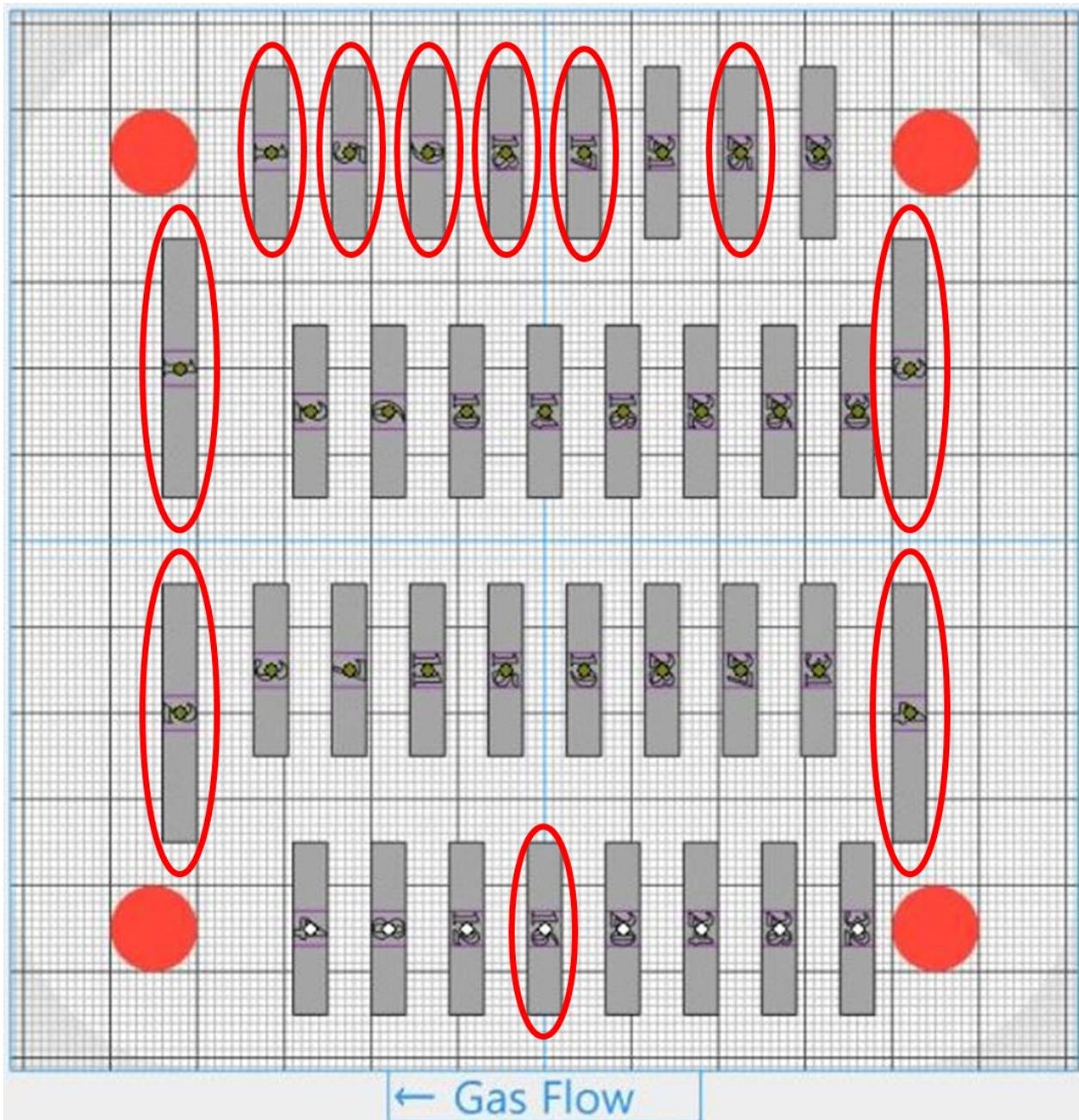
Für einmalige und zufällige Beschädigungen kann eine Beschichtung mittels der plasmaelektrolytischen Oxidation einen Verschleißschutz für ein Bauteil aus Titan darstellen. Dauerhafte Beschädigungen sollten besonders im Hinblick auf einen Drittkörperverschleiß verhindert werden.



**Abbildung 65: Tribokorrosionskurve einer mit Hilfe der plasmaelektrolytischen Oxidation beschichteten Probe im Vergleich zu einer unbeschichteten plasmaelektrolytisch polierten Probe.**

### 3.10. Eigenspannungen

Durch die hohen Temperaturen und Abkühlraten entstehen bei der additiven Fertigung von Titanbauteilen Eigenspannungen. Diese Eigenspannungen können zu Rissen und Brüchen führen. Durch die Optimierung der Laserparameter des SLM-Verfahrens konnten Brüchen weitestgehend verhindert und das Auftreten von Rissen minimiert werden. Jedoch auch mit optimierten Druckereinstellungen traten noch Risse auf. Abbildung 66 zeigt den Druckjob 15, der insgesamt 32 Proben mit der Standardgeometrie (20 x 15 x 4 mm) und vier größere Proben beinhaltet. Insgesamt wiesen sieben Proben mit der Standardgeometrie mindestens einen Riss auf. Die größeren Proben wiesen alle Brüche auf, was auch mit der Geometrie zusammenhängen kann. Auffällig ist, dass alle Proben mit einer Beschädigung durch die additive Fertigung am Rand der Bauplatte standen. Alle Proben, die in der Mitte der Bauplatte gedruckt wurden, wiesen keine Beschädigung auf. Gründe hierfür können ungleichmäßige Strömungsgeschwindigkeiten des Inertgasflusses oder eine ungleichmäßige Bauplattenheizung am Bauplattenrand (Temperierung der Bauplatte) sein.



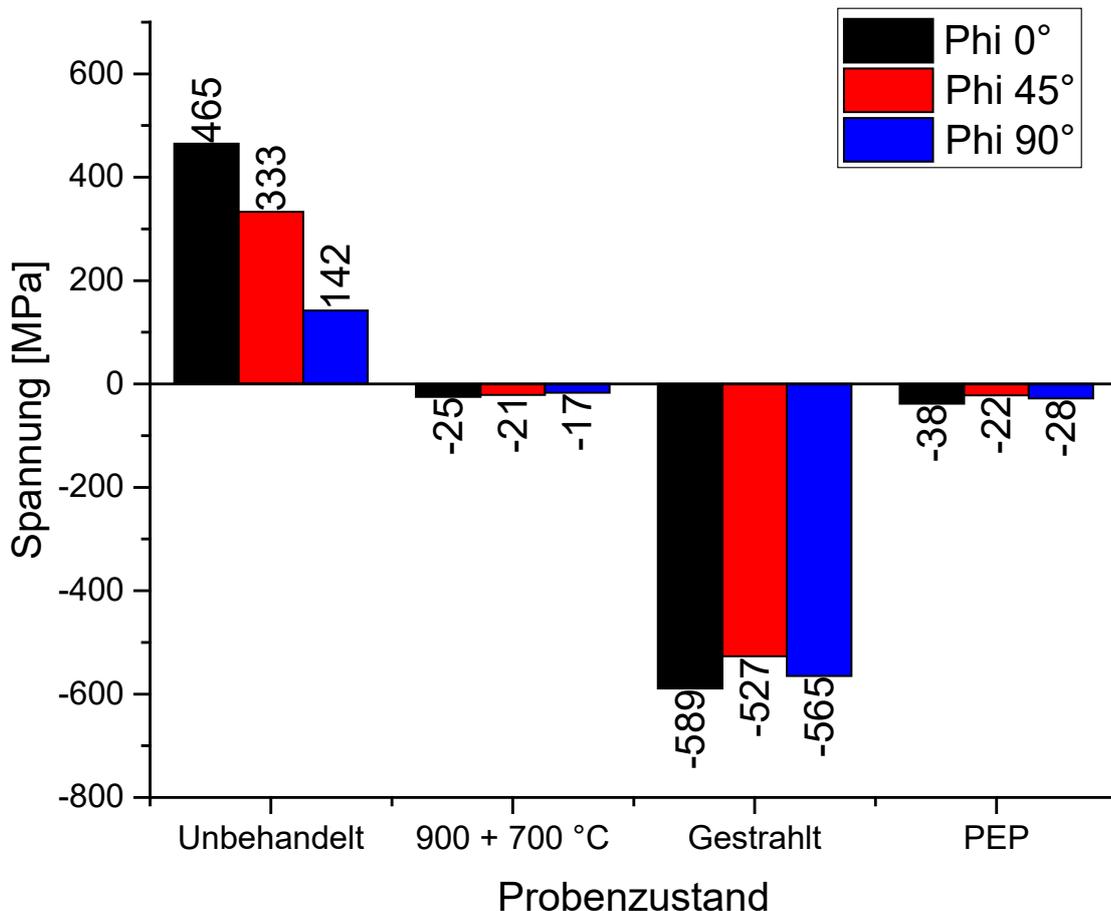
**Abbildung 66: Rote Markierungen stehen für Proben mit Rissen oder Brüchen, ausgelöst durch Eigenspannungen, die durch die additive Fertigung zustande kommen (Druckjob 15).**

Für die Proben ohne einen Riss wurden die Eigenspannungen mittels der  $\sin^2\Psi$ -Methode im XRD bestimmt. Positive Messwerte stellen Zug- und negative Messwerte Druckspannungen dar. Zusätzlich wurde die Eigenspannung auch in Abhängigkeit der einzelnen Zustände der entwickelten Prozessroute untersucht, Abbildung 67. Dafür wurden Eigenspannungen in je drei Richtungen gemessen, als erstes in Aufbaurichtung ( $\Phi = 0^\circ$  = Aufbaurichtung) und zwei weitere Messungen  $45^\circ$  und  $90^\circ$  zur Aufbaurichtung versetzt. Somit kann festgestellt werden, ob anisotrope Spannungszustände im Material vorliegen.

Für Proben direkt nach der additiven Fertigung liegt ein solcher anisotroper Spannungszustand vor. Die höchste Spannung konnte in Aufbaurichtung und die niedrigste  $90^\circ$  dazu versetzt gemessen werden. Hohe anisotrope Zugspannungen können zu Rissen führen. Daher wurden die

Proben im ersten Schritt gegläht. Die Eigenspannungen konnten durch die Wärmebehandlung stark herabgesetzt und angeglichen werden. Durch die Bildung der kubischen  $\beta$ -Titan Phase entstehen sogar leichte Druckspannungen. Zur Bestimmung der Eigenspannungen wird ein  $\alpha$ -Titan-Reflex verwendet, welcher durch die Bildung der  $\beta$ -Phase leicht verschoben wird. Im nächsten Schritt wurden die Proben mit Edelmetall gestrahlt, was in hohen Druckspannungen auf der Oberfläche resultiert. Durch das plasmaelektrolytische Polieren werden die ersten Schichten der Oberfläche abgetragen und keine zusätzlichen Spannungen eingetragen. Zurück bleiben die zuvor eingestellten Spannungen nach der Wärmebehandlung.

Durch die Einhaltung der Reihenfolge der entwickelten Prozessroute zur Oberflächennachbehandlung additiv gefertigter Titanlegierungen können also hochpolierte Oberflächen mit niedrigen isotropen Eigenspannungen erzeugt werden.



**Abbildung 67: Eigenspannungen einer additiv gefertigten Ti<sub>2</sub>Mo Probe in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung, gemessen mit der  $\sin^2\Psi$ -Methode.**

#### 4. Schlussfolgerung

Der LPBF-Druck von CP-Titan und von der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurden umfassend untersucht. Es wurde jeweils ein Prozessparameterfenster und ein Satz an Prozessparametern ermittelt, mit denen bei kleinen Bauteilen eine niedrige Porosität im gedruckten Zustand erzielt werden kann. Zur Charakterisierung der Eigenschaften wurden u. a. Gefüge- und Texturanalysen und Zugversuche durchgeführt. Zusätzlich wurde für beide Legierungen für den ermittelten, optimierten Prozessparametersatz die Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffaufnahme

während des LPBF-Druckes ermittelt. Für CP-Titan ergeben sich im gedruckten Zustand sehr gute statische mechanische Eigenschaften. Bezogen auf die untersuchten Orientierungen der Zugprobenrohlinge auf der Substratplatte gegenüber der Aufbaurichtung während des Druckes liegt keine deutliche Anisotropie der mechanischen Eigenschaften vor. Mit dem ermittelten, optimierten Prozessparametersatz könnten daher potentiell kleine Bauteile aus CP-Titan im gedruckten Zustand eingesetzt werden, sofern nur eine statische Beanspruchung erfolgt. LPBF-gedruckte Zugproben der im IGF-Vorgängerprojekt 19708 N entwickelten Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo (spannungsarmgeglühter Zustand) versagten hingegen im Zugversuch frühzeitig. Grund dafür war eine Kerbwirkung von Anbindungsfehlern, eine hohe Kerbempfindlichkeit aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes der Legierung bzw. des Pulvers und ein möglicher Einfluss von Eigenspannungen. Die durchgeführten Texturanalysen deuten jedoch auf eine geringe Textur von gedruckten Bauteilen der Legierung hin.

Die im Labormaßstab durchgeführte Legierungsentwicklung beschäftigte sich auf der einen Seite mit der möglichen Nutzung von insbesondere  $Ti_5Si_3$  oder Hafnium-Siliziden als Kristallisationskeime für  $\beta$ -Körner und auf der anderen Seite mit der Erhöhung der konstitutionellen Unterkühlung durch geeignete Legierungselemente zur (frühzeitigen) Aktivierung von Kristallisationskeimen während der Erstarrung. Für die Silizium-haltige Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-1,5Si-0,1Au konnte unter den Bedingungen des LPBF-Druckes (Multi-Track-Versuche) keine in-situ Bildung von  $Ti_5Si_3$  nachgewiesen werden, ist jedoch nicht gänzlich auszuschließen. Eine weitere Erhöhung des Silizium-Gehaltes ist in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften nicht ratsam. Analog konnten im Gusszustand der konventionell erschmolzenen Hafnium-haltigen Legierungen keine Hafnium-Silizide nachgewiesen werden, sodass deren Nutzung als Kristallisationskeime nicht möglich war. Die Bildung und mögliche, in der Literatur diskutierte, Nutzung von  $Y_2O_3$  als Keim für die Bildung von  $\beta$ -Körnern während der Erstarrung ist gemäß den diskutierten Versuchsergebnissen an Yttrium-haltigen Legierungen bis dato noch nicht ausreichend erforscht. Es zeigte sich jedoch, dass insbesondere geringe Mengen an Bor und Yttrium zu einer Gefügeverfeinerung führen können. Eine Keimwirkung von TiB kann nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere die Legierung Ti-0,44O-0,5Fe-0,08C-0,4Si-0,1Au-0,1B-0,1Y zeigte bezüglich der Bildung von globularen ehemaligen  $\beta$ -Körnern vielversprechende Ergebnisse. Die Gehalte beider Legierungselemente müssen allerdings u. a. aufgrund der Bildung von Ausscheidungen auf kleine Mengen begrenzt werden.

In den aufbauend darauf durchgeführten LPBF-Versuchen an der Pulvermischung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B ergaben sich hinsichtlich des Gefüges vielversprechende Resultate mit einer Verfeinerung der  $\beta$ -Körner gegenüber der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo. Eine kolumnare bzw. längliche Ausprägung der ehemaligen  $\beta$ -Körner ist allerdings weiterhin vorhanden. Zusätzlich liegen globulare ehemalige  $\beta$ -Körner vor. Qualitativ und quantitativ ergab sich im gedruckten Zustand gegenüber der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo eine sehr ähnliche Textur mit einer geringen Texturschärfe der analysierten Proben. Eine weitere Verbesserung der Erstarrung der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo scheint daher nicht notwendig, um eine geringe mechanische Anisotropie im gedruckten Zustand zu erzielen. Die weitere Legierungsentwicklung wurde daher darauf beschränkt, ausreichende mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Duktilität und geringe Kerbempfindlichkeit, zu erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass dafür in einem ersten Schritt der Sauerstoffgehalt (deutlich) reduziert werden sollte. Als Ergebnis wurde die neue Legierung Ti-0,3O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B entwickelt, die jedoch aufgrund einer langen Lieferzeit und einer zu geringen Fließfähigkeit des Rohpulvers nicht mehr im LPBF-Druck untersucht werden konnte.

Für die Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo konnte eine Wärmebehandlung (990°C, 4 h, Luftabkühlung oder vergleichbare Schnellabkühlung) ermittelt werden, mit der ein sehr feines Gefüge in LPBF-gedruckten Bauteilen eingestellt werden kann, welches deutliche Ähnlichkeiten mit einem Duplex-Gefüge von konventionell hergestellten Titanlegierungen aufweist. Die Wärmebehandlung kann potentiell im Rahmen eines nachträglichen heißisostatischen Pressens erfolgen. Gegenüber dem Gefüge im gedruckten Zustand ist die Härte deutlich reduziert, was auf eine verringerte Kerbempfindlichkeit bzw. erhöhte Duktilität schließen lässt. Jedoch ist der ermittelte Texturindex gestiegen, was auf eine höhere Anisotropie der mechanischen Eigenschaften hindeutet. Eine erhebliche Anisotropie ist jedoch nicht zu erwarten.

Durch den LPBF-Druck von Muster-Dentalimplantaten bzw. einer Dentalimplantat-Baugruppe konnte u. a. gezeigt werden, dass gegenüber konventionell hergestellten Baugruppen konstruktive Anpassungen z. B. der Verbindung zwischen Implantat und Abutment notwendig sind, um eine nachträgliche zerspannende Bearbeitung zu verringern oder zu vermeiden. Zusätzlich wurde erarbeitet, welche Industrie-nahen Untersuchungen durchgeführt werden müssen, um den LPBF-Druck für die Fertigung von Dentalimplantaten zu qualifizieren.

Durch die Erarbeitung eines optimierten Laser-Parametersatzes des SLM-Prozesses konnten Proben mit homogeneren Oberflächen gedruckt werden. Das gleichmäßige Aufschmelzen des Pulvers sorgt für weniger Partikel an der Oberfläche und minimiert das Risiko für Poren und Rissen. Mit Hilfe des Druckluftstrahlen mit feinen scharfkantigen Edelmetallpartikeln können überschüssige und angeschmolzene Partikel sowie Verunreinigungen an der Oberfläche der additiv gefertigten Bauteile entfernt werden. Zurück bleibt eine gleichmäßig aufgeraute Oberfläche. Mit Hilfe des plasmaelektrolytischen Polierens konnten glatte Oberflächen schnell und nachhaltig hergestellt werden, da der Prozess nicht länger als 10 Minuten in Anspruch nimmt und keine aggressiven Elektrolytzusätze verwendet werden. Eine Beschichtung mit Titandioxid mit Hilfe der plasmaelektrolytischen Oxidation sorgt für einen Verschleißschutz und kann durch die charakteristische Kraterstruktur das mechanische Anwachsverhalten verbessern.

Es zeigt sich, dass der SLM-Prozess keinen negativen Effekt auf die Korrosionseigenschaften nimmt, sofern keine offene Porosität oder Risse vorliegen. In Abhängigkeit der neu entwickelten Prozessroute zur Nachbehandlung additiv gefertigter Titanproben zeigt sich, dass vor allem das Verfahren des plasmaelektrolytischen Polierens einen positiven Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit hat. Dies hängt wahrscheinlich mit der Bildung sehr dichter und homogener Passivierungsschichten, die auf den extrem glatten Oberflächen wachsen können, zusammen. Sowohl die potentiodynamischen Polarisations- als auch die Tribokorrosionsmessungen zeigen, dass die neu entwickelte Legierung Ti2Mo korrosionsbeständiger ist als CP-Titan. Es wurde zudem gezeigt, dass Beschichtungen mittels der plasmaelektrolytischen Oxidation einen Verschleißschutz bieten können.

Additiv gefertigte Titanproben zeigen im unbehandelten Zustand stark anisotrope Eigenzugspannungen auf. Mit Hilfe geeigneter Wärmebehandlungen (900 °C) konnte zum einen die  $\beta$ -Phase der Ti2Mo-Legierung gebildet und zum anderen Eigenspannungen angeglichen und reduziert werden. Durch das Strahlen mit Edelmetall entstehen hohe Druckspannungen an den Oberflächen. Jedoch werden mit dem plasmaelektrolytischen Polieren die zuvor durch die Wärmebehandlung eingestellten Spannungen wieder zum Vorschein gebracht. Die ersten verspannten Schichten werden durch den Prozess entfernt und zusätzlich werden keine weiteren Spannungen durch die Plasmaentladungen eingetragen.

Durch die Einhaltung der Reihenfolge der entwickelten Prozessroute zur Nachbehandlung additiv gefertigter Titanlegierungen können hochpolierte und korrosionsbeständige Oberflächen ohne Eigenspannungen garantiert werden.

## 5. Ausblick

Die in diesem Projekt entwickelte Legierung Ti-0,3O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B konnte während der Projektlaufzeit nicht mehr auf der LPBF-Anlage untersucht und charakterisiert werden. In einem nächsten Schritt sollten daher LPBF-Drucke erfolgen, um u. A. analog zu CP-Titan und Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo einen geeigneten Prozessparametersatz zu identifizieren, das Gefüge und die Textur zu bestimmen und um die mechanischen Eigenschaften zu ermitteln. Analog zu den Versuchen im Vorgängerprojekt IGF 19708 N (1) kann über das gezielte Einbringen von Kerben die Kerbempfindlichkeit der Legierung untersucht werden.

Bei der Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wurde sich im Rahmen des Projektes auf statische Eigenschaften beschränkt, die im Zugversuch oder durch Härteprüfungen ermittelt wurden. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse bezüglich LPBF-gedrucktem CP-Titan sollte dieses Material in einem nächsten Schritt unter schwingender Beanspruchung untersucht werden. Dafür ist zunächst ein heißisostatisches Pressen durchzuführen und eine geeignete Prozessführung, d. h. insbesondere eine geeignete Temperaturführung zu ermitteln. Anschließend sollten Schwingversuche zur Ermittlung der Dauerfestigkeit durchgeführt werden.

Für eine auf den Ergebnissen aufbauende, weitere Legierungsentwicklung ist insbesondere zusätzliche Forschung zur Bildung von  $Y_2O_3$  in Titanlegierungen und der möglichen Keimwirkung von Ausscheidungen dieser Phase notwendig. Dafür bieten sich insbesondere in-situ Phasenanalysen mittels hochenergetischer Synchrotronstrahlung an, um die Ausscheidung von  $Y_2O_3$  oder elementarem Yttrium im Gefüge während der Erstarrung zeitaufgelöst untersuchen zu können. Auch die mögliche Nutzung von TiB als Kristallisationskeim von  $\beta$ -Körnern bedarf weiterer Forschung.

In Zusammenhang mit einer optimierten Scanstrategie, insbesondere unter Betrachtung der Bordereinstellungen, kann die Oberflächentechnik der mittels des SLM-Verfahrens gefertigten Bauteile verbessert werden. Daraus könnte eine Minimierung der charakteristischer Oberflächenformen, die durch die Laserbahnen entstehen, erfolgen. Somit könnten mit der entwickelten Prozessroute noch glattere und ebenere Oberflächen entstehen. Auch über den Prozess des plasmalektrolytischen Polierens kann die Oberflächentechnik verbessert werden, um somit homogenere Oberflächen zu fertigen. Dies kann mittels Elektrolytzusätze und Beeinflussung der elektrischen Parameter (z.B. gepulste Plasmaentladungen) erfolgen.

## Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für KMU

Der voraussichtliche Nutzen der erzielten Ergebnisse erfolgt vor allem in den Fachgebieten *A Gesundheits- und Medizintechnik* und *KB Werkstoffe, Materialien* und den Fachgebieten *KC Leichtbau* und *MB Fertigungstechnik* und sind den Wirtschaftszweigen *24 Metallherzeugung und -bearbeitung*, *28 Maschinenbau* und *51 Luftfahrt* zuzuordnen.

Laut einer Marktstudie aus dem Jahr 2020 sind weltweit die Mehrheit der im Bereich der Medizintechnik agierenden Unternehmen KMUs (186). Deutsche Unternehmen stünden national wie auch international in direkter Konkurrenz zu großen Unternehmen (186). Ein aktueller Technikrend sei die patientenspezifische Versorgung z. B. im Bereich des 3D-Drucks (186). Die additive Fertigung von Implantaten u. a. aus Titan ist dabei bereits Teil der industriellen Praxis (21).

Im Rahmen des hier beschriebenen Projektes wurde die vollständige Prozesskette zur Herstellung von Dentalimplantaten betrachtet. Der LPBF-Druck von CP-Titan und der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurden umfassend untersucht von der Bestimmung eines geeigneten Prozessparametersatzes, der Charakterisierung des resultierenden Gefüges und der Textur, der Ermittlung der zu erwartenden Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffaufnahme während des Druckes und der Bestimmung der statischen mechanischen Eigenschaften. Für Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurde zusätzlich eine nachträgliche Wärmebehandlung ermittelt und die gezielte Oberflächennachbehandlung betrachtet. Die beschriebenen Ergebnisse stellen KMU zum einen Prozessparameter bzw. ein Prozessfenster für den LPBF-Druck von kleinen Bauteilen aus CP-Titan zur Verfügung, die sofort oder nach weiteren Validierungsexperimenten verwendet werden können. Da die Kosten eines konventionell gefertigten Implantates insbesondere durch die notwendige Zerspanung bestimmt werden (22), kann über die additive Fertigung und die hier erzielten Ergebnisse potentiell ein deutlicher wirtschaftlicher Nutzen für KMU bestehen. Dies bezieht sich dabei nicht nur auf Dentalimplantatsysteme, sondern auf alle (kleinen) Bauteile, die aus CP-Titan additiv mittels LPBF-Verfahren gefertigt werden sollen. Die im Labormaßstab durchgeführte Legierungsentwicklung und der darauf aufbauende LPBF-Druck von Pulvermischungen führte zur Entwicklung der Legierung Ti-0,3O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B, mit der potentiell biokompatible Implantate mit niedriger Anisotropie der mechanischen Eigenschaften additiv gefertigt werden können, die jedoch im Rahmen des Projektes nicht mehr untersucht werden konnte. Mit dieser neu entwickelten Legierung sind potentiell weitere Produktinnovationen u. a. im Bereich von Dentalimplantatsystemen möglich, um sich gegenüber anderen, international agierenden Unternehmen am Markt zu behaupten. Des Weiteren wurde das Surface Engineering von gedruckten Bauteilen mittels des Strahlens, des plasmaelektrolytischen Polierens und der plasmaelektrolytischen Oxidation umfassend untersucht und Prozessparameter für die Prozesse erarbeitet. Die erzielten Ergebnisse lassen sich dabei auch auf die Nachbearbeitung von konventionell gefertigten Implantaten übertragen. Die Ergebnisse stellen daher eine gute Ausgangsbasis für KMU dar, um Implantate aus entweder CP-Titan oder ggf. der neu entwickelten Legierung additiv per LPBF-Verfahren zu fertigen und nachzubearbeiten, um gegenüber großen, international agierenden Konkurrenzfirmen neue Marktanteile im Bereich des 3D-Drucks bzw. der patientenspezifischen Versorgung zu sichern oder bestehende Marktanteile zu erhalten. Zusätzlich wurden wertvolle Erkenntnisse bezüglich der für eine Zertifizierung des Prozesses notwendigen, praxisnahen Versuche herausgearbeitet.

## Transfer der Forschungsergebnisse

### Durchgeführte Transfermaßnahmen im Berichtszeitraum

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum / Zeitraum
Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1. Virtuelle Sitzung des PA (Kick-off-Meeting)</li> <li>• 2. Virtuelle Sitzung des PA</li> <li>• 3. Projekttreffen des PA bei Fa. Vacucast, Berlin</li> <li>• 4. Projekttreffen des PA bei Fa. ADVANTIQX, Gersthofen</li> <li>• 5. Projekttreffen des PA beim Institut für Werkstoff-Forschung, DLR, Köln</li> </ul>	<p>23.06.2021</p> <p>19.11.2021</p> <p>29.06.2022</p> <p>30.11.2022</p> <p>21.06.2023</p>
Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Virtuelle Sitzung des Fachausschusses „Titan und Titanlegierungen“ der DGM (Einzelvortrag)</li> <li>• COM 2022, Montreal, QC (Einzelvortrag)</li> <li>• Hybride Sitzung des Fachausschusses „Titan und Titanlegierungen“ der DGM, Universität Siegen (Einzelvortrag)</li> <li>• EUROCORR, Berlin (Einzelvortrag)</li> <li>• World Titanium Conference 2023, Edinburgh, Schottland (Plenarvortrag und zwei Einzelvorträge)</li> <li>• EUROCORR 2023, Brüssel, Belgien (Einzelvortrag)</li> <li>• Hybride Sitzung des Fachausschusses „Titan und Titanlegierungen“ der DGM, Howmet Engine Products TITAL GmbH, Bestwig (Einzelvortrag)</li> </ul>	<p>23.11.2021</p> <p>21.-24.08.2022</p> <p>23.11.2022</p> <p>29.08.-02.09.2022</p> <p>12.06.-16.06.2023</p> <p>27.08.-31.08.2023</p> <p>23.11.2023</p>
Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• F. Haase, C. Siemers, M. Goldapp, J. Rösler (2023) Si-Containing Titanium Alloys for Laser Powder Bed Fusion (PBF-L). In: Proceedings of the 61st Conference of Metallurgists, COM 2022. Springer, Cham,</li> </ul>	

		<p>Switzerland, pp 343–354. <a href="https://doi.org/10.1007/978-3-031-17425-4_46">https://doi.org/10.1007/978-3-031-17425-4_46</a></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• C. Siemers, F. Haase, L. Klinge (2023) From titanium ore extraction and processing to its applications in the transportation industry — an overview. CIM Journal 14(3):158–168. <a href="https://doi.org/10.1080/19236026.2023.2175417">https://doi.org/10.1080/19236026.2023.2175417</a></li> <li>• F. Haase, C. Siemers, J. Rösler (2023) Laser powder bed fusion (LPBF) of commercially pure titanium and alloy development for the LPBF process. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology 11. <a href="https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1260925">https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1260925</a></li> </ul>	
Darstellung des Projektes und der Ergebnisse im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Einbindung weiterer Partner	<p>Publikation auf einer projekteigenen Homepage im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller</p> <p><a href="https://www.tu-braunschweig.de/ifw/forschung/additive-fertigung-von-titanwerkstoffen">https://www.tu-braunschweig.de/ifw/forschung/additive-fertigung-von-titanwerkstoffen</a></p> <p><a href="https://dechema-dfi.de/Abteilungen/Materialien+und+Korrosion/Laufende+Projekte+Materialien+und+Korrosion/2023+SLM+Titan.html">https://dechema-dfi.de/Abteilungen/Materialien+und+Korrosion/Laufende+Projekte+Materialien+und+Korrosion/2023+SLM+Titan.html</a></p>	kontinuierlich
Angebot an KMU-Mitarbeiter zur zeitlich begrenzten Mitarbeit an einer Forschungseinrichtung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektarbeit in den Forschungseinrichtungen	kontinuierlich

**Geplante Transfermaßnahmen nach Projektende**

<b>Maßnahme</b>	<b>Ziel</b>	<b>Ort/Rahmen</b>	<b>Datum/Zeitraum</b>
Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	Projekttreffen des PA beim Institut für Werkstoffe, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig	13.12.2023
Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	<ul style="list-style-type: none"> <li>• COM 2024, Halifax, Canada (Einzelvortrag)</li> </ul>	2024
Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• F. Haase, C. Siemers, J. Rösler Laser Powder Bed Fusion of a Novel Titanium Alloy for Medical Applications. In: Proceedings of the 15th World Conference on Titanium (accepted)</li> <li>• J. P. Fritzen, S. Lederer, W. Fürbeth; Additively Manufactured Ti2Mo for Biomedical Applications: Surface Engineering and Corrosion Properties. In: Proceedings of the 15th World Conference on Titanium (accepted)</li> <li>• C. Siemers, L. Klinge, E. Merz, F. Haase, L. Kluy, C. Spiegel Advanced Titanium Alloys with Tailored Properties for Applications in Medical Engineering. In: Proceedings of the 63rd Conference of Metallurgists, COM 2024</li> </ul>	2024
Diskussion von Verwertungs-Perspektiven mit KMUs	Wissens- und Technologietransfer zu den KMU	Bilaterale Meetings in den bestehenden Netzwerken	kontinuierlich

Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre	Schulung des industriellen Nachwuchses	RWTH Aachen TU Braunschweig	WS 2023/24 WS 2023/24
Übernahme von Ergebnissen in Weiterbildungskurse (z. B. Titananwenderseminare) bei Industrieunternehmen	Weiterbildung industrieller Mitarbeiter	Seminare bei Industrieunternehmen	kontinuierlich
Publikation als Kurzmitteilung der Mitgliedsvereinigungen	Hinweis auf wesentliche Resultate und Schlussbericht	Materials&Corrosion, Jahrbuch Oberflächentechnik, Werkstoffe in der Fertigung	2024
Zusammenfassende Darstellung im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Publikation auf einer projekteigenen Homepage im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	kontinuierlich
Beratung von Unternehmen bei Versuchen zur Umsetzung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis	Technische Umsetzung	Beratung in Unternehmen durch die Forschungseinrichtungen	kontinuierlich
Verteilung des Abschlussberichtes an PA	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand an PA-Mitglieder durch Forschungseinrichtung 1 nach Erstellung	2024
Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand auf Anforderung bei den Forschungseinrichtungen	2024

## **Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts**

Der LPBF-Druck von CP-Titan und von der Legierung Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo (Legierung des IGF-Vorgängerprojektes 19708 N) wurden insbesondere in Hinblick auf die Fertigung von Dentalimplantatsystemen umfassend untersucht und die resultierenden Eigenschaften charakterisiert. Für Ti-0,66O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo wurde zusätzlich eine nachträgliche Wärmebehandlung zur Verbesserung des Gefüges als auch eine gezielte Oberflächenbehandlung erarbeitet. Des Weiteren wurde die neue Legierung Ti-0,3O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B entwickelt.

Insbesondere die Ergebnisse hinsichtlich des LPBF-Druckes von CP-Titan, darunter z. B. die zu verwendenden Prozessparameter oder die Methoden zur Ermittlung eines Prozessparameterfensters sollten von KMU direkt verwendet werden können, um kleine Teile mit dem LPBF-Verfahren zu fertigen. Dies ist dabei nicht nur auf Dentalimplantate und Abutments beschränkt, sondern bezieht sich auf alle (kleinen) Produkte, die additiv mittels LPBF-Verfahren gefertigt werden sollen. Durch die umfangreiche Charakterisierung des LPBF-Druckes von CP-Titan sind für Bauteile, die keiner strengen Reglementierung z. B. durch die Medizinprodukteverordnung unterliegen, bei einer weiteren Entwicklungsarbeit in den Unternehmen und nach Durchführung etwaiger weiterer notwendiger Untersuchungen wie z. B. Schwingversuchen erste Innovationen zeitnah zu erwarten. Bei Produkten wie z. B. Dentalimplantaten sind aufgrund der notwendigen Einhaltung der Medizinprodukteverordnung erste Innovationen zeitlich deutlich später zu erwarten, da aufwendige Versuche im Rahmen der Zulassung notwendig sind. Das vorliegende Projekt liefert dafür wertvolle Ergebnisse von der Beschaffung von geeignetem Titanpulver bis zu den durchzuführenden Praxisversuchen in der Industrie, sodass die Entwicklungszeit verkürzt sein sollte. Die im Rahmen des Projektes entwickelte Legierung Ti-0,3O-0,5Fe-0,09C-2,1Mo-0,05B konnte nicht mehr untersucht werden, sodass für deren Verwendung noch weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit nötig ist.

Die über die Projektlaufzeit erzielten Ergebnisse wurden fortlaufend im Rahmen der Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses vorgestellt und mit den im Ausschuss vertretenen Unternehmen diskutiert. Des Weiteren wurden praxisnahe Versuche durch den LPBF-Druck eines zur Verfügung gestellten Dentalimplantatsystems durchgeführt. Zusätzlich zu den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses wurden die Ergebnisse u. a. durch Publikationen in Fachzeitschriften oder Konferenzbänden und durch Teilnahme an Konferenzen oder industrienahen Fachauschusssitzungen mit Einzelvorträgen verbreitet.

## **Verwendung der Zuwendung**

Das wissenschaftliche Personal an der Forschungseinrichtung 1 wurde planmäßig eingesetzt. Während der Projektlaufzeit wurden insgesamt 28,41 Personenmonate (PM) wissenschaftlicher Mitarbeiter, 4,02 PM Techniker, 2,97 PM Metallographin und 4,65 PM studentische Hilfskräfte beschäftigt. Geräte wurden nicht beschafft. Leistungen Dritter wurden nicht in Anspruch genommen. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Das wissenschaftliche Personal an der Forschungseinrichtung 2 wurde planmäßig eingesetzt. Während der Projektlaufzeit wurden 33,6 Personenmonate (PM) wissenschaftlicher Mitarbeiter aufgewendet. Geräte wurden nicht beschafft. Leistungen Dritter wurden nicht in Anspruch

genommen. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die Bearbeitung des Projektes erforderlich.

### **Förderhinweis**

Das IGF-Vorhaben wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz über die AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. unter der Nummer 21671 N gefördert.

## Literaturverzeichnis

1. **Technische Universität Braunschweig - Institut für Werkstoffe, DECHEMA-Forschungsinstitut und DECHEMA e.V.** *Entwicklung einer Aluminium- und Vanadium-freien Titanlegierung auf Basis technisch reinen Titans für den Einsatz in der Osteosynthese und Implantattechnik : Schlussbericht zu IGF-Vorhaben 19708 N : Berichtszeitraum: 01.01.2018-30.04.2021.* Braunschweig : Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2021.
2. **ASTM International.** *ASTM B348-13, Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets.* West Conshohocken, PA : ASTM International, 2013.
3. —. *ASTM F67-13, Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700).* West Conshohocken, PA : ASTM International, 2013.
4. **Lütjering, G. und Williams, J. C.** *Titanium.* 2. Auflage. Berlin : Springer, 2007.
5. **Geetha, M., et al.** Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science.* 2009, Bd. 54, 3, S. 397-425.
6. **Elias, C. N., et al.** Biomedical Applications of Titanium and its Alloys. *JOM.* 2008, Bd. 60, 3, S. 46-49.
7. **Sibum, H., et al.** Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds. [Buchverf.] C. Ley. *ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Weinheim : Wiley-VCH, 2017.
8. **Li, Y., et al.** New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials.* 2014, Bd. 7, 3, S. 1709–1800.
9. **Osman, R. B. und Swain, M. V.** A Critical Review of Dental Implant Materials with an Emphasis on Titanium versus Zirconia. *Materials.* 2015, Bd. 8, 3, S. 932-958.
10. **ASTM International.** *ASTM F1472-23, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56400).* West Conshohocken, PA : ASTM International, 2023.
11. —. *ASTM F136-13(2021)e1, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).* West Conshohocken, PA : ASTM International, 2021.
12. —. *ASTM F1295-22, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-7Niobium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56700).* West Conshohocken, PA : ASTM International, 2022.
13. **Klinge, L., et al.** Nanostructured Ti–13Nb–13Zr for dental implant applications produced by severe plastic deformation. *Journal of Materials Research.* 2022, Bd. 37, 16, S. 2581–2588.
14. **Zhang, L.-C. und Chen, L.-Y.** A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. *Advanced Engineering Materials.* 2019, Bd. 21, 4, 1801215.

15. **Klinge, L., et al.** Nanostructured Ti-13Nb-13Zr alloy for implant application - material scientific, technological, and biological aspects. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2023, Bd. 11, 1255947.
16. **Abdelrhman, Y., et al.** Biocompatibility of new low-cost ( $\alpha + \beta$ )-type Ti-Mo-Fe alloys for long-term implantation. *Materials Science and Engineering: C*. 2019, Bd. 99, S. 552–562.
17. **DebRoy, T., et al.** Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Progress in Materials Science*. 2018, Bd. 92, S. 112–224.
18. **Seyda, V.** *Werkstoff- und Prozessverhalten von Metallpulvern in der laseradditiven Fertigung*. 1. Auflage. Berlin : Springer Vieweg, 2018.
19. **Bikas, H., Stavropoulos, P. und Chryssolouris, G.** Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016, Bd. 83, 1-4, S. 389–405.
20. **Gorsse, S., et al.** Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017, Bd. 18, 1, S. 584–610.
21. **Davoodi, E., et al.** Additively manufactured metallic biomaterials. *Bioactive Materials*. 2022, Bd. 15, S. 214–249.
22. **Lario Femenia, J., Poler Escoto, R. und Amigó Borrás, V.** Powder Metallurgy: A New Path for Advanced Titanium Alloys in the EU Medical Device Supply Chain. *Metals*. 2023, Bd. 13, 2, 372.
23. **StJohn, D. H., et al.** The Challenges Associated with the Formation of Equiaxed Grains during Additive Manufacturing of Titanium Alloys. *Key Engineering Materials*. 2018, Bd. 770, S. 155–164.
24. **Zhang, D., et al.** Grain Refinement of Alloys in Fusion-Based Additive Manufacturing Processes. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2020, Bd. 51, 9, S. 4341–4359.
25. **Barriobero-Vila, P., et al.** Peritectic titanium alloys for 3D printing. *Nature Communications*. 2018, Bd. 9, 1, 3426.
26. **Collins, P. C., et al.** Microstructural Control of Additively Manufactured Metallic Materials. *Annual Review of Materials Research*. 2016, Bd. 46, 1, S. 63-91.
27. **Wysocki, B., et al.** Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM). *Journal of Materials Processing Technology*. 2017, Bd. 241, S. 13–23.
28. **Li, X. P., Van Humbeeck, J. und Kruth, J. P.** Selective laser melting of weak-textured commercially pure titanium with high strength and ductility: A study from laser power perspective. *Materials & Design*. 2017, Bd. 116, S. 352–358.
29. **Jia, H., et al.** Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021, Bd. 113, 9-10, S. 2413–2435.

30. **Fleißner-Rieger, C., et al.** Optimization of the Post-Process Heat Treatment Strategy for a Near- $\alpha$  Titanium Base Alloy Produced by Laser Powder Bed Fusion. *Materials*. 2022, Bd. 15, 3, 1032.
31. **Ter Haar, G. M. und Becker, T. H.** Low temperature stress relief and martensitic decomposition in selective laser melting produced Ti6Al4V. *Material Design & Processing Communications*. 2021, Bd. 3, 1, e138.
32. **Patel, S. und Vlasea, M.** Melting modes in laser powder bed fusion. *Materialia*. 2020, Bd. 9, 100591.
33. **He, J.-C., et al.** Size effect in fatigue modelling of defective materials: Application of the calibrated weakest-link theory. *International Journal of Fatigue*. 2022, Bd. 165, 107213.
34. **Li, P., et al.** Critical assessment of the fatigue performance of additively manufactured Ti-6Al-4V and perspective for future research. *International Journal of Fatigue*. 2016, Bd. 85, S. 130–143.
35. **Hitzler, L., et al.** In-plane anisotropy of selective laser-melted stainless steel: The importance of the rotation angle increment and the limitation window. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 2019, Bd. 233, 7, S. 1419–1428.
36. **Simonelli, M., Tse, Y. Y. und Tuck, C.** On the Texture Formation of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2014, Bd. 45, 6, S. 2863–2872.
37. **Zhou, L., et al.** Texture evolution, phase transformation and mechanical properties of selective laser melted Ti-13Nb-13Zr. *Materials Characterization*. 2018, Bd. 145, S. 185–195.
38. **Ishimoto, T., et al.** Crystallographic texture control of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young's modulus. *Scripta Materialia*. 2017, Bd. 132, S. 34-38.
39. **Vilaro, T., Colin, C. und Bartout, J. D.** As-Fabricated and Heat-Treated Microstructures of the Ti-6Al-4V Alloy Processed by Selective Laser Melting. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011, Bd. 42, 10, S. 3190–3199.
40. **Kumar, P. und Ramamurty, U.** Microstructural optimization through heat treatment for enhancing the fracture toughness and fatigue crack growth resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy. *Acta Materialia*. 2019, Bd. 169, S. 45–59.
41. **Chen, J., et al.** Dynamic  $\alpha$  globularization in laser powder bed fusion additively manufactured Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*. 2023, Bd. 255, 119076.
42. **Ter Haar, G. M. und Becker, T. H.** Selective Laser Melting Produced Ti-6Al-4V: Post-Process Heat Treatments to Achieve Superior Tensile Properties. *Materials*. 2018, Bd. 11, 1, 146.
43. **Daymond, M. R., et al.** Texture inheritance and variant selection through an hcp-bcc-hcp phase transformation. *Acta Materialia*. 2010, Bd. 58, 11, S. 4053–4066.

44. **Lonardelli, I., et al.** In situ observation of texture evolution during  $\alpha \rightarrow \beta$  and  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformations in titanium alloys investigated by neutron diffraction. *Acta Materialia*. 2007, Bd. 55, 17, S. 5718–5727.
45. **Kou, S.** *Welding Metallurgy*. 2. Auflage. Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 2003.
46. **Patel, M. N., et al.** Understanding the refinement of grains in laser surface remelted Al–Cu alloys. *Scripta Materialia*. 2020, Bd. 178, S. 447–451.
47. **Ilschner, B. und Singer, R. F.** *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik. Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. 5., neu bearbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer, 2010.
48. **Porter, D. A., Easterling, K. E. und Sherif, M. Y.** *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3. Auflage. Boca Raton, Florida : CRC Press, 2009.
49. **Kurz, W. und Fisher, D. J.** *Fundamentals of Solidification*. 4. Auflage. Uetikon-Zuerich : Trans Tech Publications Ltd, 2005.
50. **Zhang, D., et al.** Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys. *Nature*. 2019, Bd. 576, 7785, S. 91–95.
51. **Bermingham, M. J., et al.** Promoting the columnar to equiaxed transition and grain refinement of titanium alloys during additive manufacturing. *Acta Materialia*. 2019, Bd. 168, S. 261–274.
52. **Bermingham, M. J., et al.** The mechanism of grain refinement of titanium by silicon. *Scripta Materialia*. 2008, Bd. 58, 12, S. 1050–1053.
53. **Bermingham, M. J., et al.** Effects of boron on microstructure in cast titanium alloys. *Scripta Materialia*. 2008, Bd. 59, 5, S. 538–541.
54. **Kennedy, J. R., et al.**  $\beta$  Grain refinement by yttrium addition in Ti-6Al-4V Wire-Arc Additive Manufacturing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022, Bd. 895, 162735.
55. **Kennedy, J. R., et al.**  $\beta$  grain refinement during solidification of Ti-6Al-4V in Wire-Arc Additive Manufacturing (WAAM). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2023, Bd. 1274, 1, 012005.
56. **Sola, A. und Trinchi, A.** Boron-induced microstructural manipulation of titanium and titanium alloys in additive manufacturing. *Virtual and Physical Prototyping*. 2023, Bd. 18, 1, e2230467.
57. **Tedman-Jones, S. N., et al.** A new approach to nuclei identification and grain refinement in titanium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, Bd. 794, S. 268–284.
58. **Wang, X., et al.** Hierarchical grain refinement during the laser additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloys by the addition of micron-sized refractory particles. *Additive Manufacturing*. 2021, Bd. 45, 102045.
59. **Bermingham, M. J., et al.** Beryllium as a grain refiner in titanium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, Bd. 481, 1-2, S. L20-L23.

60. **Bermingham, M. J., et al.** Grain-refinement mechanisms in titanium alloys. *Journal of Materials Research*. 2008, Bd. 23, 1, S. 97-104.
61. **Bermingham, M. J., et al.** Controlling the microstructure and properties of wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V with trace boron additions. *Acta Materialia*. 2015, Bd. 91, S. 289-303.
62. **Mantri, S. A., et al.** The effect of boron on the grain size and texture in additively manufactured  $\beta$ -Ti alloys. *Journal of Materials Science*. 2017, Bd. 52, 20, S. 12455-12466.
63. **Mendoza, M. Y., et al.** Microstructures and Grain Refinement of Additive-Manufactured Ti-xW Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2017, Bd. 48, 7, S. 3594-3605.
64. **Merreddy, S., et al.** Trace Carbon Addition to Refine Microstructure and Enhance Properties of Additive-Manufactured Ti-6Al-4V. *JOM*. 2018, Bd. 70, 9, S. 1670-1676.
65. **Merreddy, S., et al.** Grain refinement of wire arc additively manufactured titanium by the addition of silicon. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, Bd. 695, S. 2097-2103.
66. **Narayana, P. L., et al.** Microstructural response of  $\beta$ -stabilized Ti-6Al-4V manufactured by direct energy deposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, Bd. 811, 152021.
67. **Simonelli, M., et al.** The Influence of Iron in Minimizing the Microstructural Anisotropy of Ti-6Al-4V Produced by Laser Powder-Bed Fusion. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2020, Bd. 51, 5, S. 2444-2459.
68. **Xue, A., et al.** Achieving fully-equiaxed fine  $\beta$ -grains in titanium alloy produced by additive manufacturing. *Materials Research Letters*. 2023, Bd. 11, 1, S. 60-68.
69. **Liu, Y., Xu, L. und Qiu, C.** Development of an additively manufactured metastable beta titanium alloy with a fully equiaxed grain structure and ultrahigh yield strength. *Additive Manufacturing*. 2022, Bd. 60, Part A, 103208.
70. **Sui, S., et al.** Study of the intrinsic mechanisms of nickel additive for grain refinement and strength enhancement of laser aided additively manufactured Ti-6Al-4V. *International Journal of Extreme Manufacturing*. 2022, Bd. 4, 3, 035102.
71. **Xue, A., et al.** Influence of trace boron addition on microstructure, tensile properties and their anisotropy of Ti6Al4V fabricated by laser directed energy deposition. *Materials & Design*. 2019, Bd. 181, 107943.
72. **Zhang, K., et al.** Effects of boron addition on microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-4V manufactured by direct laser deposition. *Materials & Design*. 2019, Bd. 184, 108191.
73. **Zhu, Y.-Y., et al.** Solidification behavior and grain morphology of laser additive manufacturing titanium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, Bd. 777, S. 712-716.
74. **Ren, N., et al.** Solute trapping and non-equilibrium microstructure during rapid solidification of additive manufacturing. *Nature Communications*. 2023, Bd. 14, 1, 7990.
75. **StJohn, D. H., et al.** The Interdependence Theory: The relationship between grain formation and nucleant selection. *Acta Materialia*. 2011, Bd. 59, 12, S. 4907-4921.

76. **Bermingham, M. J., et al.** Latest Developments in Understanding the Grain Refinement of Cast Titanium. *Materials Science Forum*. 2009, Bde. 618-619, S. 315–318.
77. **Bermingham, M. J., et al.** Segregation and grain refinement in cast titanium alloys. *Journal of Materials Research*. 2009, Bd. 24, 4, S. 1529–1535.
78. **Easton, M. A. und StJohn, D. H.** A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles. *Acta Materialia*. 2001, Bd. 49, 10, S. 1867–1878.
79. **Singh, G. und Ramamurty, U.** Reprint: Boron modified titanium alloys. *Progress in Materials Science*. 2021, Bd. 120, 100815.
80. **Luo, X., et al.** Effect of silicon content on the microstructure evolution, mechanical properties, and biocompatibility of  $\beta$ -type TiNbZrTa alloys fabricated by laser powder bed fusion. *Biomaterials Advances*. 2022, Bd. 133, 112625.
81. **Choe, B.-H., et al.** On Phase Relationship between Ti-Si Precipitates and Beta Matrix in Ti-6Al-4Fe-0.5Si Alloy. *Korean Journal of Metals and Materials*. 2004, Bd. 42, 1, S. 1-6.
82. **Zhang, D., et al.** Refining prior- $\beta$  grains of Ti-6Al-4V alloy through yttrium addition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, Bd. 841, 155733.
83. **Sigg Strahltechnik GmbH.** Strahlmittel. <https://www.sigg-strahltechnik.de/de/home/strahlmittel/>. [Online] [Zitat vom: 19. November 2023.]
84. **Schuh, A., et al.** Oberflächenuntersuchungen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-raugestrahlten Titanimplantaten in der Hüftendoprothetik. *Der Orthopäde*. 2004, Bd. 33, 8, S. 905-910.
85. **Zweymüller, K.** Good results with an uncoated grit-blasted tapered straight stem at ten years. *Interact Surg*. 2007, Bd. 2, S. 197-205.
86. **Goldberg, V. M., et al.** Biology of grit-blasted titanium alloy implants. *Clin Orthop Relat Res*. 1995, Bd. 319, S. 122-129.
87. **Böhler, M., et al.** Adverse tissue reactions to wear particles from Co-alloy articulations, increased by alumina-blasting particle contamination from cementless Ti-based total hip implants. *The Journal of Bone and Joint Surgery (Br)*. 2001, Bd. 84, S. 128-136.
88. **Schlüter, A.** Dynamik des Plasmas I - Grundgleichungen, Plasma in gekreuzten Feldern. *Naturforschung*. 1950, Bd. 5a, S. 72-78.
89. **Conrads, H. und Schmidt, M.** „Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Sci. Technol*. 2000, S. 441-454.
90. **Fridman, A.** Plasma Chemistry. *Cambridge University Press*. 2009.
91. **Lingath, K., Zeidler, H. und Parshuta, A.** Verfahren zum Plasmapolieren von Gegenständen aus Metall und Metalllegierungen. *Patent DE 102 07 632 B4 2006.04.06*. 2006.
92. **Hansal, W., et al.** Verfahren zur plasmaelektrolytischen Oxidation. *Patent EP 3 307 925 B1*. 2016.

93. **Kröning, O., et al.** Das Plasma-elektrolytische Polieren von Werkstücken für den medizintechnischen Einsatz. *MAGDEBURGER INGENIEURTAGE*. 2019, Bd. 14.
94. **Plasotech.** Verfahren. [Online] [Zitat vom: 23. November 2023.] <https://www.plasotec.de/verfahren.html>.
95. **Zoch, H.-W. und Spur, G.** Handbuch Wärmebehandeln und Beschichten. 2015.
96. **Kaseem, M., et al.** Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Progress in Materials Science*. 2020.
97. **Parfenov, E. V., Mukaeva, V. R. und Farrakhov, R. G.** Plasma electrolytic treatments for advanced surface finishing technologies. *Materials. Technologies. Design*. 2019, Bd. 1, 1, S. 34-41.
98. **Vaňa, D., et al.** Surface Properties of the Stainless Steel X10 CrNi 18/10 after Application of Plasma Polishing in Electrolyte. *International Journal of Modern Engineering Research*. 2013, Bd. 3, 2, S. 788-792.
99. **Huang, Y., et al.** Principle, process, and application of metal plasma electrolytic polishing: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021, Bd. 114, S. 1893-1912.
100. **Wang, J., et al.** Analytical Study on Mechanism of Electrolysis and Plasma Polishing. *Advanced Materials Research*. 2012, Bd. 1, S. 350-353.
101. **Cornelsen, M., Deutsch, C. und Seitz, H.** Electrolytic Plasma Polishing of Pipe Inner Surfaces. *metals*. 2018, Bd. 8, 12.
102. **Landolt, D.** Fundamental Aspects of Electropolishing. *Electrochimica Acta*. 1987, Bd. 32, 1.
103. **Kuhn, A.** The Electropolishing of Titanium and Its Alloys. *Metal Finishing*. 2004, S. 80-86.
104. **Belkin, P. N., Kusmanov, S. A. und Parfenov, E. V.** Mechanism and technological opportunity of plasma electrolytic polishing of metals and alloys surfaces. *Applied Surface Science Advances*. 2020, Bd. 1.
105. **Nestler, K., et al.** Plasma Electrolytic Polishing – an Overview of Applied Technologies and Current Challenges to Extend the Polishable Material Range. *Procedia CIRP*. 2016, Bd. 42, S. 503-507.
106. **Raiput, A. S., Zeidler, H. und Schubert, A.** Analysis of voltage and current during the Plasma electrolytic Polishing of stainless steel. 2017.
107. **Parfenov, E. V., et al.** „Electric field effect on surface layer removal during electrolytic plasma polishing. *Surface and Coatings Technology*. 2016, Bd. 307, C, S. 1329-1340.
108. **Xu, J., et al.** Surface Modification of Biomedical Ti and Ti Alloys: A Review on Current Advances. *materials*. 2022, Bd. 15, 1749.
109. **Clyne, T. W. und Throughton, S. C.** A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS*. 2019, Bd. 64, 3, S. 127-162.

110. **D. E. I. 8044:2020-08.** Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe (ISO 8044:2020). 2020.
111. **Callister, W. D. und Rethwish, D. G.** Korrosion und Degradation von Werkstoffen. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik - Eine Einführung*. 2013, S. 619-661.
112. **Heitz, E., Henkhaus, R. und Rahmel, A.** Korrosionskunde im Experiment. 1990.
113. **ASM International.** Corrosion - Understanding the Basics. *ASM International*. 2000.
114. **Gellings, P. J.** Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen - Eine Einführung. 1981.
115. **Milella, P. P.** Fatigue and Corrosion in Metals. 2013.
116. **Schütze, M., Bender, R. und Schütze, K.-G.** Corrosion Resistance of High-Performance Materials. 2012.
117. **Peters, M. und Leyens, C.** Titan und Titanlegierungen. 2002.
118. **Fraker, A. C., et al.** Surface Preparation and Corrosion Behavior of Titanium Alloys for Surgical Implants. *Titanium Alloys in Surgical Implants*. 1983, Bd. ASTM STP 796, S. 206-219.
119. **Breme, J. und Schmid, H.-J.** Criteria for the Biointerfacing of Metals for Osseo-Integrated Implants. *Osseo-Integrated Implants*. 1989.
120. **Makurat-Kasprolewicz, B. und Ossowska, A.** Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: A review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods. *Materials Today Communications*. 2023, Bd. 34.
121. **Lederer, S., Arat, S. und Fuerbeth, W.** Influence of Process Parameters on the Tribological Behavior of PEO Coatings on CP-Titanium 4+ Alloys for Biomedical Applications. *materials*. 2021, Bd. 14, 5364.
122. **ThermoTech Ltd.** TTTI3: ThermoTech Ti-based Alloys Database. Datenbank-Version 3.0. [Online] [Zitat vom: 01. 04 2023.] <https://thermocalc.com/wp-content/uploads/Documentation/Databases/ThermoTech/ttti3.pdf>.
123. **Goldapp, M.** *Untersuchung von Silizium-haltigen Titanlegierungen für den 3D-Druck von Dentalimplantaten mittels selektivem Laserstrahlschmelzen (PBF-L)*. Braunschweig : Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2022. Bachelorarbeit.
124. **Eddy, I.** *Effect of alloying elements on prior  $\beta$  grain size in titanium alloys*. Braunschweig : Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2022. Studentische Forschungsarbeit.
125. **Murray, J. L., Liao, P. K. und Spear, K. E.** B-Ti (Boron-Titanium). [Hrsg.] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 1. Auflage. Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1986, Bd. 1, S. 387-392.
126. **Wang, Z., et al.** Optimization of processing parameters and establishment of a relationship between microstructure and mechanical properties of SLM titanium alloy. *Optics and Laser Technology*. 2019, Bd. 112, S. 159-167.

127. **Shoji Aota, L., et al.** Laser Powder-Bed Fusion as an Alloy Development Tool: Parameter Selection for In-Situ Alloying Using Elemental Powders. *Materials*. 2020, Bd. 13, 18, 3922.
128. **SLM Solutions Group AG.** *Betriebsanleitung. SLM125. Selective Laser Melting Maschine.* Dokument-ID: SLM-BA-SLM125HL-V1.2 2018-07-30\_de. Lübeck : SLM Solutions Group AG, 2018.
129. **Perevoshchikova, N., et al.** Optimisation of selective laser melting parameters for the Ni-based superalloy IN-738 LC using Doehlert's design. *Rapid Prototyping Journal*. 2017, Bd. 23, 5, S. 881–892.
130. **Doehlert, D. H.** Uniform Shell Designs. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*. 1970, Bd. 19, 3, S. 231–239.
131. **Lück, J. M.** *Untersuchung der Auswirkung von Prozessparametern auf Mikrostruktur und Bauteilqualität der additiv gefertigten Ni-Basis Superlegierung IN939.* Braunschweig : Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2020. Studienarbeit.
132. **Lundstedt, T., et al.** Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1998, Bd. 42, 1-2, S. 3-40.
133. **García Campaña, A. M., et al.** Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs. *Analytica Chimica Acta*. 1997, Bd. 348, 1-3, S. 237–246.
134. **Ferreira, S. L. C., et al.** Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review. *Talanta*. 2004, Bd. 63, 4, S. 1061–1067.
135. **Dagnac, T., et al.** Optimisation of the extraction of arsenic species from mussels with low power focused microwaves by applying a Doehlert design. *Analytica Chimica Acta*. 1998, Bd. 364, 1-3, S. 19-30.
136. **DIN Deutsches Institut für Normung e.V.** *DIN EN ISO 18265:2014-02, Metallische Werkstoffe - Umwertung von Härtewerten (ISO 18265:2013); Deutsche Fassung EN ISO 18265:2013.* Berlin : Beuth Verlag GmbH, 2014.
137. **Schindelin, J., et al.** Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*. 2012, Bd. 9, 7, S. 676–682.
138. **Bauch, J. und Rosenkranz, R.** *Physikalische Werkstoffdiagnostik. Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker.* 1. Auflage. Berlin : Springer Vieweg, 2017.
139. **Toby, B. H.** CMPR – a powder diffraction toolkit. *Journal of Applied Crystallography*. 2005, Bd. 38, 6, S. 1040-1041.
140. **Bachmann, F., Hielscher, R. und Schaeben, H.** Texture Analysis with MTEX – Free and Open Source Software Toolbox. *Solid State Phenomena*. 2010, Bd. 160, S. 63-68.
141. **Hielscher, R. und Bachmann, F.** Dokumentation zur MTEX Texture Analysis Toolbox. [in MATLAB] zu MTEX Version 5.1.1.

142. **Bunge, H.-J.** *Texture Analysis in Materials Science. Mathematical Methods.* Göttingen : Cuvillier Verlag, 1993.
143. **Hielscher, R., et al.** Optimal Kernel Selection. Dokumentation zur MTEX Toolbox. [Online] [Zitat vom: 21. 02. 2024.] <https://mtex-toolbox.github.io/OptimalKernel.html>.
144. **Spieß, L., et al.** *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker.* 3., überarbeitete Auflage. Wiesbaden : Springer Spektrum, 2019.
145. *Further Understanding of Ti-6Al-4V Selective Laser Melting Using Texture Analysis.* **Simonelli, M., Tse, Y. Y. und Tuck, C.** [Hrsg.] D. L. Bourell, et al. Austin : The University of Texas at Austin, 2012. Solid Freeform Fabrication Proceedings. S. 480-491.
146. **DIN Deutsches Institut für Normung e.V.** *DIN EN ISO 6507-1:2018-07, Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren (ISO 6507-1:2018); Deutsche Fassung EN ISO 6507-1:2018.* Berlin : Beuth Verlag GmbH, 2018.
147. —. *DIN EN ISO 6892-1:2017-02, Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur (ISO 6892-1:2016); Deutsche Fassung EN ISO 6892-1:2016.* Berlin : Beuth Verlag GmbH, 2017.
148. —. *DIN 50125:2016-12, Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben.* Berlin : Beuth Verlag GmbH, 2016.
149. **Murray, J. L.** C-Ti (Carbon-Titanium). [Hrsg.] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams.* 1. Auflage. Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1986, Bd. 1, S. 593-596.
150. **Tamirisakandala, S., et al.** Grain refinement of cast titanium alloys via trace boron addition. *Scripta Materialia.* 2005, Bd. 53, 12, S. 1421–1426.
151. **Hu, Y., et al.** Laser deposition-additive manufacturing of TiB-Ti composites with novel three-dimensional quasi-continuous network microstructure: Effects on strengthening and toughening. *Composites Part B: Engineering.* 2018, Bd. 133, S. 91-100.
152. **Murray, J. L.** Au-Ti (Gold-Titanium). [Hrsg.] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams.* 1. Auflage. Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1986, Bd. 1.
153. **Zhu, J., et al.** Effect of Silicon Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Cast Titanium Alloys. *Materials Transactions.* 2001, Bd. 42, 2, S. 336–341.
154. **Stefanescu, D. M.** Computer simulation of shrinkage related defects in metal castings – a review. *International Journal of Cast Metals Research.* 2005, Bd. 18, 3, S. 129–143.
155. **Haase, F., Siemers, C. und Rösler, J.** Laser powder bed fusion (LPBF) of commercially pure titanium and alloy development for the LPBF process. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology.* 2023, Bd. 11, 1260925.
156. **Nordin, M. C., Edwards, G. R. und Olson, D. L.** The Influence of Yttrium Microadditions on Titanium Weld Metal Cracking Susceptibility and Grain Morphology. *Welding Journal.* 1987, S. 342s–352s.

157. **Cui, W. F., et al.** Characteristics of microstructures and second-phase particles in Y-bearing Ti-1100 alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2002, Bd. 323, 1-2, S. 192–197.
158. **Murray, J. L.** Ti-Y (Titanium-Yttrium). [Hrsg.] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 1. Auflage. Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1986, Bd. 2, S. 2138–2139.
159. **Tian, Y. S., et al.** Effect of RE oxides on the microstructure of the coatings fabricated on titanium alloys by laser alloying technique. *Scripta Materialia*. 2006, Bd. 54, 5, S. 847–852.
160. *A New Free Machining Titanium Alloy Containing Lanthanum*. **Siemers, C. , et al.** [Hrsg.] M. Niinomi, et al. Sendai, Japan : The Japan Institute of Metals, 2007. Ti-2007. Science and Technology. Proceedings of the 11th World Conference on Titanium (JIMIC5). Held at Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 3 - 7 June 2007. S. 709-712.
161. **Tamirisakandala, S. und Miracle, D. B.** Microstructure engineering of titanium alloys via small boron additions. *International Journal of Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics*. 2010, Bd. 2, 4, S. 168–180.
162. **Amirjan, M. und Sakiani, H.** Effect of scanning strategy and speed on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted IN718 nickel-based superalloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019, Bd. 103, 5-8, S. 1769–1780.
163. **Xu, W., et al.** Additive manufacturing of strong and ductile Ti-6Al-4V by selective laser melting via in situ martensite decomposition. *Acta Materialia*. 2015, Bd. 85, S. 74–84.
164. **The MathWorks Inc.** *Statistics and Machine Learning Toolbox Dokumentation, Version 12.3 (R2022a)*. Natick, MA : The MathWorks Inc., 2022.
165. **Ebel, T., et al.** Ti-6Al-4V-0.5B - A Modified Alloy for Implants Produced by Metal Injection Molding. *Advanced Engineering Materials*. 2011, Bd. 13, 12, S. B440-B453.
166. **Sibum, H.** Titan und Titanlegierungen - vom Rohstoff bis zum Halbfertigfabrikat. [Hrsg.] M. Peters und C. Leyens. *Titan und Titanlegierungen*. 3. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2002, S. 245–258.
167. **Huber, N. und Heerens, J.** On the effect of a general residual stress state on indentation and hardness testing. *Acta Materialia*. 2008, Bd. 56, 20, S. 6205–6213.
168. **Mukherjee, T., Zhang, W. und DebRoy, T.** An improved prediction of residual stresses and distortion in additive manufacturing. *Computational Materials Science*. 2017, Bd. 126, S. 360–372.
169. **Scipioni Bertoli, U., et al.** On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting. *Materials & Design*. 2017, Bd. 113, S. 331–340.
170. **Gupta, R. K., Kumar, V. A. und Chhangani, S.** Study on Variants of Solution Treatment and Aging Cycle of Titanium Alloy Ti6Al4V. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016, Bd. 25, 4, S. 1492–1501.
171. **Attar, H., et al.** Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of commercially pure titanium. *Materials Science and Engineering: A*. 2014, Bd. 593, S. 170-177.

172. **Na, T.-W., et al.** Effect of laser power on oxygen and nitrogen concentration of commercially pure titanium manufactured by selective laser melting. *Materials Characterization*. 2018, Bd. 143, S. 110-117.
173. **Li, Z., et al.** Selective laser melting bone-compatible pure titanium porous structure. *Applied Mechanics and Materials*. 2013, Bde. 423-426, S. 833–836.
174. **Wang, D. W., et al.** Selective laser melting under the reactive atmosphere: A convenient and efficient approach to fabricate ultrahigh strength commercially pure titanium without sacrificing ductility. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, Bd. 762, 138078.
175. **Rösler, J., Harders, H. und Bäker, M.** *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 4. überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2012.
176. **Jacobi-Gresser, E.** Titan- und Zirkonoxidimplantate im Vergleich. Immunologische und toxikologische Aspekte. *Dentale Implantologie*. 2020, Bd. 24, 4, S. 216–221.
177. **Lange, G.** Einteilung, Ursachen und Kennzeichen der Brüche. [Hrsg.] G. Lange und M. Pohl. *Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle*. 6. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2014, S. 13-24.
178. **Müller, H. und Ibach, A.** Makroskopische und mikroskopische Erscheinungsformen des Spaltbruches. [Hrsg.] G. Lange und M. Pohl. *Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle*. 6. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2014, S. 103–126.
179. **Lange, G.** Mikroskopische und makroskopische Erscheinungsformen des duktilen Gewaltbruches (Gleitbruch). [Hrsg.] G. Lange und M. Pohl. *Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle*. 6. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2014, S. 79–102.
180. **Ebel, T., et al.** Metal injection moulding of titanium and titanium-aluminides. *Key Engineering Materials*. 2012, Bd. 520, S. 153–160.
181. **Amherd Hidalgo, A., et al.** Influence of oxygen on the fatigue behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy. *Key Engineering Materials*. 2016, Bd. 704, S. 44–52.
182. **ASTM International.** *ASTM F2924-14 (2021), Standard Specification for Additive Manufacturing Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium with Powder Bed Fusion*. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2021.
183. **Huang, Y., et al.** Principle, process, and application of metal plasma electrolytic polishing: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021, Bd. 114, S. 1893-1912.
184. **Kaseem, M., et al.** Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Progress in Materials Science*. 2020.
185. **Maleki-Ghaleh, H., et al.** Electrochemical and cellular behavior of ultrafine-grained titanium in vitro. *Materials Science and Engineering C*. 2014, Bd. 39, S. 299-304.
186. **Luther Rechtsanwaltsgesellschaft und Clairfield International.** Marktstudie Medizintechnik 2020. [Online] 2020. [Zitat vom: 11. 07. 2023.] <https://www.bvmed.de/download/marktstudie-medizintechnik-2020-luther-clairfield.pdf>.

187. **Schempp, P. und Rethmeier, M.** Understanding grain refinement in aluminium welding. *Weld World*. 2015, Bd. 59, 6, S. 767–784.