



(10) **DE 10 2014 014 683 A1** 2016.04.07

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 014 683.9**

(22) Anmeldetag: **02.10.2014**

(43) Offenlegungstag: **07.04.2016**

(51) Int Cl.: **C22C 14/00 (2006.01)**

**C22C 38/28 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**VDM Metals GmbH, 58791 Werdohl, DE**

(74) Vertreter:

**Cichy, Wolfgang, Dipl.-Ing., 58332 Schwelm, DE**

(72) Erfinder:

**Kiese, Jürgen, Dr., 03051 Cottbus, DE; Schmidt,  
Christina, Dr., 44799 Bochum, DE; Siemers,  
Carsten, 38102 Braunschweig, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Titanlegierung**

(57) Zusammenfassung: Titanlegierung mit hoher Oxidationsbeständigkeit sowie stabilisiertem Gefüge, mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-%)

Si 0,01–0,8%

Fe ≤ 2%

Nb 0,01–0,4%

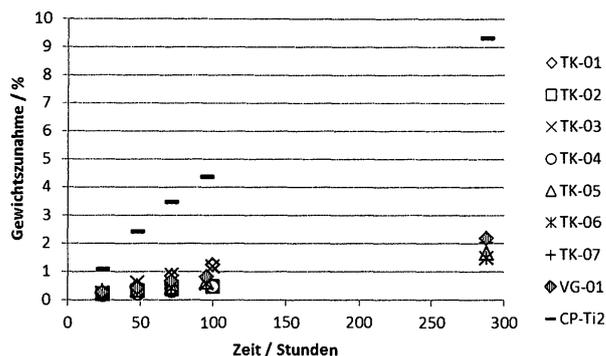
Hf 0,03–0,2%

O ≤ 0,3%

C ≤ 0,1%

N ≤ 0,1%

Ti Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen sowie wahlweise ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Mo, Ta, Zr, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, V, H, Al in Gehalten, die in Summe maximal 3% betragen.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Titanlegierung mit hoher Oxidationsbeständigkeit sowie stabilisiertem Gefüge.

**[0002]** Titanlegierungen auf Basis von technisch reinem Titan, wie dem CP-Titan Grade 1S, mit hoher Oxidationsbeständigkeit sowie stabilisiertem Gefüge bei Temperaturen bis 700°C haben etwa folgende Zusammensetzung: O max. 0,12%, H max. 0,019%, C max. 0,08%, Fe max. 0,15%, N max 0,05%, Ti Rest.

**[0003]** Titanwerkstoffe eignen sich aufgrund ihres geringen Gewichts insbesondere für die Herstellung von Komponenten für den Flugzeug- und Fahrzeugbau. In einigen Bereichen des Heckkonus von Flugtriebwerken oder der Abgasanlage von Verbrennungsmotoren werden Werkstoffe auf Basis von CP-Titan (Commercially Pure) aus Gründen der Gewichtsreduktion im Vergleich zu Edelstählen eingesetzt. Dem Einsatz von konventionellen Titanlegierungen in diesen Bereichen steht allerdings wesentlich die Tatsache entgegen, dass sie bei einer Erwärmung auf Temperaturen von mehr als 550°C zur Sauerstoffaufnahme und starker Oxidation neigen (Problem 1) und in Folge von Grobkornbildung (Problem 2) Bruchgefahr besteht. Grobkornbildung stellt sich insbesondere dann ein, wenn das Titanmaterial längere Zeit einer hohen Betriebstemperatur ausgesetzt ist.

**[0004]** Es ist versucht worden, das Problem der Grobkornbildung zu mindern, indem Titan mit Fe und Si legiert worden ist. Silizium und Eisen haben eine kornfeinende Wirkung. Ihr Nachteil besteht allerdings darin, dass mit zunehmenden Fe- und Si-Gehalten die Duktilität des Titanwerkstoffs so stark abnimmt, dass er nicht mehr wirtschaftlich umgeformt werden kann. Diese Eigenschaft der mit Fe- und Si-legierten Titanwerkstoffe erweist sich als besonders nachteilig, wenn daraus komplexer geformte Teile, bspw. für den Heckkonus von Flugtriebwerken oder die Abgasanlage einer Verbrennungskraftmaschine hergestellt werden sollen.

**[0005]** Die US 8,349,096 B2 betrifft eine Legierung für Abgassysteme folgender Zusammensetzung: Fe 0,06–0,5%, O 0,02–0,12%, Si 0,15–0,46%, Rest Titan und unvermeidbare Verunreinigungen. Darüber hinaus kann mindestens eines der Elemente Al, Nb, V, Mo, Sn, Zr, Ni, Cr, Ta enthalten sein mit einem Gesamtgehalt  $\leq 1,5\%$ . Die mittlere Korngröße der Titanlegierung beträgt  $\leq 15,9 \mu\text{m}$ .

**[0006]** Die US 7,166,367 B2 betrifft eine Legierung für Abgassysteme folgender Zusammensetzung: Al 0,30–1,50%, Si 0,10–1,0%, Nb 0,1–0,5%, Rest Titan mit einem Si/Al  $\geq 1/3$ . Darüber hinaus kann mindestens eines der Elemente Ta, W, Mo, Cr, Zr, Hf enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt aus Al, Si und mindestens einem der vorgenannten Elemente  $\leq 2,5\%$  beträgt. Das Material der genannten Legierung weist eine Oberfläche aus einer Aluminium-Plattierung auf mit einer Beschichtungsdicke von  $\geq 1 \mu\text{m}$ .

**[0007]** Ausgehend von dem voranstehend erläuterten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Titanlegierung bereitzustellen, die den vorab aufgezeigten Problemen gerecht wird und

- bei Temperaturen  $> 550^\circ\text{C}$  eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit aufweist,
- unter Einwirkung von hohen Einsatztemperaturen nur eine geringe Neigung zur Versprödung in Folge von Grobkornbildung hat,
- deren Umformbarkeit vergleichbar gut mit CP-Titan ist.

**[0008]** Diese Aufgabe wird gelöst durch Titanlegierung mit hoher Oxidationsbeständigkeit sowie stabilisiertem Gefüge, mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-%)

Si	0,01–0,8%
Fe	$\leq 2\%$
Nb	0,01–0,4%
Hf	0,03–0,2%
O	$\leq 0,3\%$
C	$\leq 0,1\%$
N	$\leq 0,1\%$
Ti	Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen

sowie wahlweise ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Mo, Ta, Zr, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, V, H, Al in Gehalten, die in Summe maximal 3% betragen.

**[0009]** Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Legierung sind den zugehörigen gegenständlichen Unteransprüchen zu entnehmen.

**[0010]** Eine zweckmäßige Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Legierung weist folgende Zusammensetzung (in Gew.-%)

Si	0,25–0,5%
Fe	0,01–0,3%
Nb	0,01–0,35%
Hf	0,05–0,18
O	0,02–0,25%
C	≤ 0,1%
N	≤ 0,1%
Ti	Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen

sowie wahlweise ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Mo, Ta, Zr, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, V, H, Al in Gehalten, die in Summe maximal 3% betragen.

**[0011]** Der Gehalt an Silizium kann bedarfsweise noch wie folgt modifiziert werden:

Si	> 0,25–0,5%
Si	0,3–0,5%

**[0012]** Der Eisengehalt kann bedarfsweise noch wie folgt modifiziert werden:

Fe	> 0,03–< 0,3%
Fe	0,05–0,25%

**[0013]** Der Niobgehalt kann bedarfsweise noch wie folgt modifiziert werden:

Nb	0,02–0,3%
Nb	0,05–0,25%

**[0014]** Durch die abgestimmte Kombination der Legierungselemente Silizium, Niob, Eisen und Hafnium ist die erfindungsgemäß zusammengesetzte Titan-Legierung oxidationsbeständig und neigt auch bei hohen Temperaturen nicht zur Kornvergrößerung. Überraschend hat sich herausgestellt, dass in der erfindungsgemäßen Legierung enthaltenes Hafnium auch bei einer längeren Erwärmung im Hochtemperaturbereich von 800°C das Kornwachstum wirkungsvoll unterdrückt. Dies lässt sich durch das Ausscheiden von Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> im Mikrometerbereich auf den Korngrenzen erklären. Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ist eine thermisch stabile, intermetallische Verbindung.

**[0015]** Für die Gefügestabilisierung eignen sich prinzipiell alle eutektoiden beta-Stabilisatoren, Seltenerdmetalle, Titanboride sowie alle Elemente, die in Titan keine oder nur eine sehr geringe Löslichkeit haben. Hafnium ist allerdings vollständig in Titan löslich, so dass die Bildung von Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in dieser Legierung nicht vorherzusagen war.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Legierung enthält in Summe nur einen geringen Legierungsanteil, so dass die Duktilität des Materials erhalten bleibt. Aus diesem Grund sind erfindungsgemäße Titan-Legierungen hervorragend zur Herstellung von Bauteilen geeignet, die in ihrem praktischen Einsatz bei Temperaturen von mehr als 800°C über eine Gesamteinsatzdauer von mindestens 50 Stunden eingesetzt werden. So lassen sich beispielsweise aus einer erfindungsgemäßen Titanlegierung gefertigte Bleche besonders gut zur Fertigung von Teilen für den Heckkonus von Flugturbinen und für Abgasanlagen von leistungsfähigen Kraftfahrzeugen nutzen.

**[0017]** Sofern Eisen in einer erfindungsgemäß verwendeten Titan-Legierung enthalten ist, um die Ausbildung eines im Hinblick auf eine optimale Duktilität günstigen fein gekörnten Gefüges zu unterstützen, ist erfindungs-

gemäß der Fe-Gehalt auf maximal 2 Gew.-% beschränkt, um die mit der Zugabe von Fe ebenfalls eintretende Verfestigung so einzustellen, dass sich der Ti-Werkstoff auch bei niedrigen Temperaturen noch einwandfrei verformen lässt. Die kornfeinende Wirkung von Eisen tritt dabei dann ein, wenn der Fe-Gehalt mindestens 0,03 Gew.-% beträgt. Optimierte Wirkungen von Fe ergeben sich, wenn der Fe-Gehalt 0,03–0,3 Gew.-% beträgt.

**[0018]** Auch die Wirkung von Silizium kann in einer erfindungsgemäß verwendeten Ti-Legierung zur Kornfeinung genutzt werden, indem der Si-Gehalt mindestens 0,01 Gew.-% beträgt. Gleichzeitig ist der maximale Si-Gehalt auf 0,8 Gew.-% beschränkt, um eine übermäßige Abnahme der Duktilität des erfindungsgemäß verwendeten Werkstoffs sicher zu verhindern. Optimierte Einflüsse auf die Eigenschaften der erfindungsgemäß verwendeten Legierung weist Silizium dann auf, wenn es in Gehalten von 0,25–0,5 Gew.-% vorhanden ist.

**[0019]** Niob erschwert in einer erfindungsgemäß verwendeten Titanlegierung das Eindringen von Sauerstoff und verringert so den Massenverlust durch Oxidation bei einem Nb-Gehalt von mindestens 0,01%. Gleichzeitig ist der maximale Nb-Gehalt auf 0,4 Gew.-% beschränkt, um eine negative Beeinflussung der Korrosionsbeständigkeit und der Umformbarkeit zu verhindern. Eine optimierte Wirkung von Nb ergibt sich, wenn der Nb-Gehalt 0,01–0,35 Gew.-% beträgt.

**[0020]** Der Sauerstoffgehalt einer erfindungsgemäß verwendeten Ti-Legierung ist auf maximal 0,3 Gew.-% beschränkt, um sicherzustellen, dass der Sauerstoffgehalt im Zuge einer Wärmebehandlung nicht auf eine im Hinblick auf die geforderte Duktilität kritische Obergrenze ansteigt. Praktische Versuche haben gezeigt, dass sich optimale Eigenschaften einer erfindungsgemäß verwendeten Ti-Legierung einstellen, wenn der Sauerstoffgehalt der Ti-Legierung 0,02–0,25 Gew.-% beträgt.

**[0021]** Die zur Gruppe Mo, Ta, Zr, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, V, H gehörenden Elemente stabilisieren die  $\beta$ -Phase von Ti-Legierungen. Um bei festigkeitsgetriebenen Anwendungen eine geringfügige Verfestigung der Alpha-Phase zu erreichen, sollte mindestens eines dieser Elemente in Gehalten von mindestens 0,03–2 Gew.-% vorhanden sein.

**[0022]** Einem weiteren Gedanken der Erfindung gemäß kann die Legierung als Bauteil in der Luft- und Raumfahrtindustrie, insbesondere als Bauteil eines Flugtriebwerks, eingesetzt werden.

**[0023]** Weitere Verwendungen sind denkbar als Bauteil in der Automobilindustrie, insbesondere als Bauteil einer Abgasanlage.

**[0024]** Vorteilhafterweise liegen die Bauteile in den Produktformen Blech oder Band vor.

**[0025]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

**[0026]** In der Tabelle 1 sind einerseits untersuchte Laborschmelzen (TK01–TK07) und andererseits eine Vergleichslegierung (VG-01) sowie eine Reinmetalllegierung (CP-T12) aufgeführt. Die Si- und Fe-Gehalte wurden konstant gehalten, während die Hf- und Nb-Gehalte variiert wurden, um den Einfluss von Hf und Nb auf das Oxidationsverhalten der Titanlegierungen zu untersuchen.

Element in Gew.-%	Si	Fe	Hf	Nb	Ti
TK-01	0,4	0,1	2,0	-	Rest
TK-02	0,4	0,1	0,2	-	Rest
TK-03	0,4	0,1	2,0	0,1	Rest
TK-04	0,4	0,1	0,2	0,1	Rest
TK-05	0,4	0,1	0,1	-	Rest
TK-06	0,4	0,1	0,1	0,25	Rest
TK-07	0,4	0,08	0,1	0,05	Rest
VG-01	0,4	0,22	-	-	Rest
CP-Ti2	-	0,05	-	-	Rest

Tabelle 1: Legierungszusammensetzung untersuchter Laborschmelzen, zzgl. Begleitelemente

**[0027]** In Diagramm 1 (Fig. 1) und Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Oxidationsversuche zu den Laborschmelzen dargestellt. Das Material wurde in einem Luftofen bei 800°C mit anschließender Luftabkühlung über Zeiträume von 24 bis 100 bzw. maximal 288 Stunden geglüht. Die Vergleichslegierung (VG-01) ohne Hf- und Nb-Gehalt zeigt das schlechteste Langzeit-Oxidationsverhalten. Laborschmelzen mit Nb- und geringem Hf-Gehalt (TK-06 und TK-07) zeigen besseres Oxidationsverhalten als eine Laborschmelze mit gleicher Zusammensetzung ohne Nb (TK-05). Hf-Gehalte von 0,05 bis 0,2 Gew.-% zeigen im Vergleich zu Gehalten von 2 Gew.-% einen positiven Einfluss.

	TK-01	TK-02	TK-03	TK-04	TK-05	TK-06	TK-07	VG-01	CP-Ti2
800°C/ 24 h/AC	0,231	0,206	0,249	0,171	0,268	0,210	0,341	0,290	1,092
800°C/ 48 h/AC	0,492	0,324	0,608	0,252	0,363	0,317	0,431	0,419	2,421
800°C/ 72 h/AC	0,848	0,385	0,892	0,323	0,457	0,419	0,522	0,663	3,482
800°C/ 96 h/AC					0,648	0,589	0,809	0,815	4,356
800°C/ 100 h/ AC	1,255	0,480	1,198	0,481					
800°C/ 288 h/ AC					1,672	1,482	2,023	2,168	9,311

Tabelle 2: Prozentuale Gewichtszunahme durch Oxidationsversuche

**[0028]** In Diagramm 2 (Fig. 2) und Tabelle 3 sind ergänzend zu Diagramm 1 und Tabelle 2 die Oxidschichtdicken in µm zu den Oxidationsversuchen der Laborschmelzen dargestellt.

	TK-01	TK-02	TK-03	TK-04	TK-05	TK-06	TK-07	VG-01	CP-Ti2
800°C/ 24 h/AC	5,5	8	9	7	13	9	9	13	
800°C/ 48 h/AC	16,5	12,5	18	10	17	13	12	20	
800°C/ 72 h/AC	24,5	17	29	14	21	18	15	27	
800°C/ 96 h/AC	*)				31	22	25	32	> 150
800°C/ 100 h/ AC		23,5	47,5	19,5					
800°C/ 288 h/ AC					67	59	66	71*)	

Tabelle 3: Oxidschichtdicken in µm durch Oxidationsversuche

\*) Oxidschichten abgeplatzt und nicht mehr zu vermessen. Mithilfe der Härtemessung wurde eine erste Einschätzung der Laborschmelzen bezüglich Umformbarkeit gemacht.

**[0029]** In Tabelle 4 sind die Ergebnisse dargestellt. Die erfindungsgemäße Titanlegierung soll eine Umformbarkeit vergleichbar gut mit Reintitan vorweisen. Aufgrund der Legierungszusätze weisen die Laborschmelzen eine höhere Härte auf als Reintitan Grade 1. Jedoch liegen die Härtewerte der Laborschmelzen deutlich unterhalb der Härte der Vergleichslegierung VG-01.

Probe	ØHV10/15
TK-01	151
TK-02	147
TK-03	151
TK-04	146
TK-05	148
TK-06	149
TK-07	140
VG-01	193
CP-Ti1	120

Tabelle 4: Härte der Laborschmelzen.

## Figurenbeschreibung

**[0030]** Fig. 1 Diagramm „Prozentuale Gewichtszunahme durch Oxidationsversuche in % [100-mg/mg]“

**[0031]** Fig. 2 Diagramm „Oxidschichtdicken durch Oxidationsversuche in  $\mu\text{m}$ “

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 8349096 B2 [0005]
- US 7166367 B2 [0006]

**Patentansprüche**

1. Titanlegierung mit hoher Oxidationsbeständigkeit sowie stabilisiertem Gefüge, mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-%)

Si	0,01–0,8%
Fe	≤ 2%
Nb	0,01–0,4%
Hf	0,03–0,2%
O	≤ 0,3%
C	≤ 0,1%
N	≤ 0,1%
Ti	Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen

sowie wahlweise ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Mo, Ta, Zr, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, V, H, Al in Gehalten, die in Summe maximal 3% betragen.

2. Titanlegierung nach Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-%)

Si	0,25–0,5%
Fe	0,01–0,3%
Nb	0,01–0,35%
Hf	0,05–0,18
O	0,02–0,25%
C	≤ 0,1%
N	≤ 0,1%
Ti	Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen

sowie wahlweise ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Mo, Ta, Zr, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, V, H, Al in Gehalten, die in Summe maximal 2% betragen.

3. Titanlegierung nach Anspruch 1 oder 2 mit (in Gew.-%)

Si	> 0,25–0,5%
Fe	> 0,03–< 0,3%

4. Titanlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit (in Gew.-%) Nb 0,02–0,3%.

5. Titanlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit (in Gew.-%) Nb 0,05–0,25%.

6. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Bauteil in der Luft- und Raumfahrtindustrie, insbesondere als Bauteil eines Flugtriebwerks.

7. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Bauteil in der Automobilindustrie, insbesondere als Bauteil einer Abgasanlage.

8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Bauteile in den Produktionsformen Blech oder Band vorliegen

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

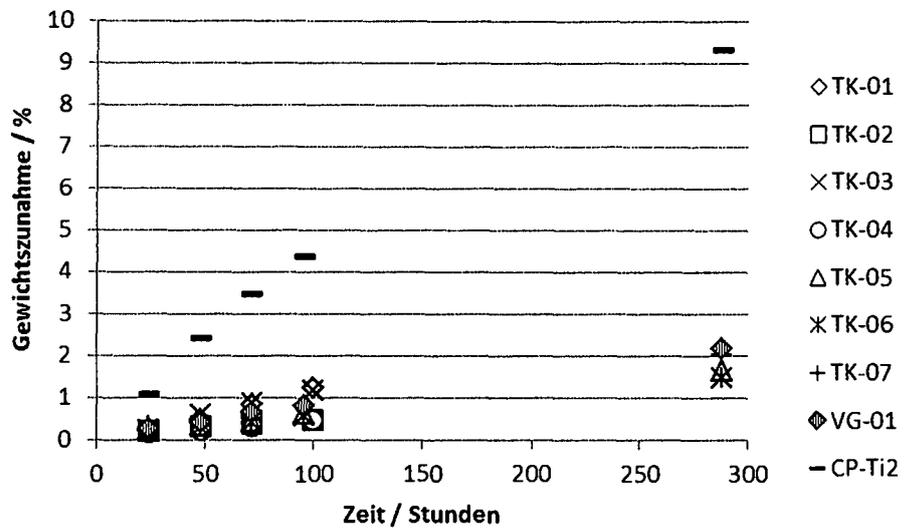


Fig. 1

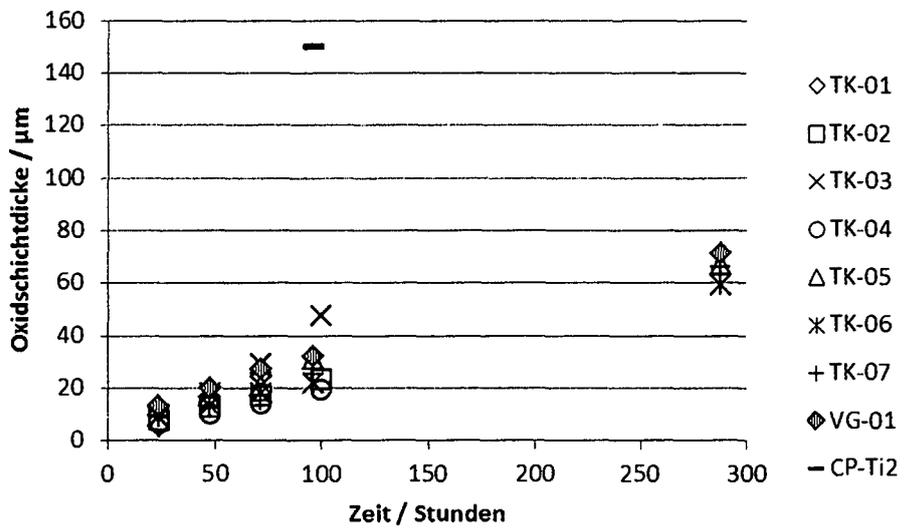


Fig. 2