

Montanuniversität Leoben

Diplomarbeit

**Mechanische Eigenschaften
hochverformter Titanlegierungen**

Nikolaus Jäger

Leoben, Juni 2015

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle all jenen Personen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben. An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. DI Dr. mont. Reinhard Pippan, der es mir ermöglicht hat diese Diplomarbeit am Erich Schmid Institut durchzuführen, und bei Herrn DI Dr. mont. Anton Hohenwarter, der mir als Betreuer, auch schon in meiner Zeit als studentischer Mitarbeiter, immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat, bedanken.

Mein Dank gilt auch Herrn Univ.-Prof. Dr. Michael Zehetbauer von der Fakultät für Physik an der Universität Wien, der das in dieser Arbeit untersuchte Material zur Verfügung stellte.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen am Erich Schmid Institut, wobei ich besonders DI Dr. mont. Stefan Wurster, DI Peter Kutleša, DI Thomas Leitner, DI Lisa Krämer, Franz Hubner in der Werkstätte, Silke Modritsch aus der Metallographie und Viktoria Schrutt im Sekretariat hervorheben möchte, die immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatten und mich bei der Probenherstellung und den Versuchen unterstützten. Ein großer Dank geht auch an DI Katharina Grundner und DI Dr. mont. Bernhard Völker, die mir die TEM-Aufnahmen für meine Diplomarbeit zur Verfügung stellten.

Des weiteren möchte ich mich bei meinen Studienkollegen und Freunden bedanken, mit denen ich Abseits von Lernstress und Arbeitsalltag viel Spaß hatte. Ein besonderes Dankeschön gebührt auch meiner Freundin Isabella Werner, die mich besonders im Endspurt meines Studiums unterstützte und motivierte.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, bei der ich nicht nur die notwendige finanzielle Unterstützung erhielt, sondern die mir auch immer den notwendigen Rückhalt gab.

Abstract

In recent years ultrafine grained materials (UFG) have been studied extensively due to their outstanding mechanical and physical properties. Many of these submicrometer scaled materials have been produced using severe plastic deformation (SPD) processing techniques. In the medical sector titanium and its alloys are the most commonly used materials because of their enhanced mechanical and corrosion properties.

The objective of this work was to study the deformation and fracture behaviour of ultrafine grained Ti45Nb and Ti13Zr13Nb. As characterization techniques micro hardness measurements, nanoindentation, electron microscopy, tensile and fracture toughness measurements were used.

The high pressure torsion (HPT) treated samples showed a strongly elongated microstructure and a saturation effect regarding the grain refinement. Due to the grain refinement, with a saturation grain size below 1 μm , an increase in hardness and strength was obtained.

Investigations with transmission electron microscopy exhibited a pure body centred cubic β -phase for Ti45Nb, and the formation of an ω -phase because of the hydrostatic pressure during deformation.

Due to the anisotropy of the microstructure, tensile tests in two different orientations were made. Ti45Nb showed, contrary to Ti13Zr13Nb, a measurable anisotropy in strength. Simultaneously to the hardening the ductility decreased. While Ti13Zr13Nb, with an elongation at fracture below 1 %, became quite brittle, Ti45Nb exhibited a better deformability with an elongation at fracture of 7 %.

Nanoindentation was used to determine the influence of severe plastic deformation on the Young's modulus, which is an important parameter for the use as an implant material. While the Young's modulus of Ti13Zr13Nb increased due to the deformation process, the Young's modulus of Ti45Nb remained unchanged.

To investigate the fracture behaviour, compact tensile samples with three different orientations were used. Comparing the two studied alloys, Ti45Nb showed a higher fracture toughness.

As a result of this work one can conclude that ultrafine grained Ti45Nb is more appropriate as an implant material than Ti13Zr13Nb using this specific deformation technique. Further investigations should be performed to develop suitable heat treatments aiming for a better ductility of Ti13Zr13Nb.

Kurzfassung

Nanokristalline Metalle und Legierungen stehen aufgrund ihrer besonderen mechanischen und physikalischen Eigenschaften im Blickpunkt intensiver Forschungsarbeit. Für die Herstellung solcher neuartigen Legierungen haben sich in den letzten Jahren die Verfahren der Hochverformung etabliert. Dabei werden bestehende Bulkmaterialien durch äußerst starke Verformung in ihrer Korngröße verringert und dadurch ihre mechanischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Festigkeit, verbessert.

Für Anwendungen in der Medizintechnik stellen solche Syntheseverfahren ein bis dato weitgehend ungenütztes Potential zur Optimierung bestehender Werkstoffe dar. Wegen der ausgezeichneten Biokompatibilität und den guten mechanischen Eigenschaften werden dabei häufig Titan und seine Legierungen eingesetzt.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Hochverformung auf Ti₄₅Nb und Ti₁₃Zr₁₃Nb untersucht. Die Hochverformung wurde dabei mittels High Pressure Torsion-Verfahren (HPT) realisiert. Die genutzten Charakterisierungsmethoden umfassten dabei Mikrohärtemessungen, Nanoindentierung, elektronenmikroskopische Untersuchungen, sowie Zug- und Bruchzähigkeitsversuche.

Durch die Hochverformung wurde in beiden Fällen eine starke Kornfeinung mit einer Sättigungskorngröße unter 1 µm erreicht. Beide untersuchten Legierungen zeigten dabei eine deutliche Streckung der Körner in Verformungsrichtung. Durch die Kornfeinung konnten Härte und Festigkeit stark erhöht werden.

Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigten eine rein kubisch raumzentrierte β -Phase beim Ti₄₅Nb nach dem Umformen. Beim Ti₁₃Zr₁₃Nb bildete sich durch den hydrostatischen Druck beim Umformen zusätzlich eine ω -Phase aus.

Aufgrund der starken Kornanisotropie wurde das Verformungsverhalten mittels Zugversuchen in zwei unterschiedlichen Orientierungen untersucht. Bezüglich der Festigkeit zeigte sich beim Ti₄₅Nb, im Gegensatz zur Ti₁₃Zr₁₃Nb-Legierung, eine messbare Anisotropie. Gleichzeitig zur Verfestigung nahm das Verformungsvermögen durch die Hochverformung stark ab. Beim Ti₄₅Nb zeigte sich hier mit einer Bruchdehnung von knapp 7% aber eine deutlich höhere Duktilität als beim Ti₁₃Zr₁₃Nb mit einer Bruchdehnung von unter 1%.

Mittels Nanoindentierung wurde der Einfluss der Nanostrukturierung auf den E-Modul, welcher einen wichtigen Parameter für die Eignung als Implantatwerkstoff darstellt, untersucht. Während sich beim Ti₁₃Zr₁₃Nb nach der Hochverformung ein deutlicher Anstieg des E-Moduls zeigte, blieb dieser bei der Ti₄₅Nb-Legierung unverändert.

Das Bruchverhalten der beiden Legierungen wurde mittels Bruchzähigkeitsversuchen bestimmt. Dafür wurden Bruchzähigkeitsproben mit drei verschiedenen Orientierungen aus den HPT-Scheiben gefertigt. Von den beiden untersuchten Legierungen zeigte Ti45Nb deutlich höhere Bruchzähigkeiten.

Aus diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, dass sich die Ti45Nb-Legierung besser als nanostrukturierter Implantatwerkstoff eignen würde als Ti13Zr13Nb. Für die Ti13Zr13Nb-Legierung sollte, mit dem Ziel die Verformbarkeit zu verbessern, ein besonderes Augenmerk auf die Entwicklung einer geeigneten Wärmebehandlung gelegt werden.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	i
Danksagung	ii
Abstract	iii
Kurzfassung	iv
Abkürzungsverzeichnis	viii
1. Einleitung	1
1.1. Eigenschaften von Titan und seinen Legierungen	1
1.2. Anforderungen an Implantatwerkstoffe	2
1.2.1. Korrosionsbeständigkeit	2
1.2.2. Biokompatibilität	3
1.2.3. Bioadhäsion	3
1.2.4. E-Modul	3
1.3. Niob und Zirkonium als Legierungszusatz	4
1.4. Hochverformung	5
2. Probenpräparation und Versuchsdurchführung	9
2.1. Übersicht	9
2.2. HPT-Prozess	10
2.3. Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung	11
2.4. Härtemessung	12
2.5. Nanoindentierung	12
2.6. Zugversuch	14
2.7. Bruchzähigkeitsmessung	17

3. Ergebnisse und Diskussion	19
3.1. Mikrostruktur	19
3.2. Härtemessung	24
3.3. Nanoindentierung	27
3.4. Zugversuch	29
3.4.1. Bruchflächenuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop	33
3.5. Bruchzähigkeitsmessung	41
3.5.1. Bruchflächenuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop	45
4. Zusammenfassung und Ausblick	57
A. EDX-Spektren	59
B. Auswertung der Beugungsbilder	61
Literaturverzeichnis	67

Abkürzungsverzeichnis

ARB	accumulative roll bonding
BSE	backscattered electrons
CT	compact tension
E_r	reduzierter Elastizitätsmodul
E-Modul	Elastizitätsmodul
EBSD	electron backscatter diffraction
ECAP	equal channel angular pressing
EDX	energy dispersive X-ray analysis
hdp	hexagonal dichtesten Kugelpackung
HPT	high pressure torsion
HV	Vickers hardness
K&W	Kammrath & Weiss
krz	kubisch raumzentriert
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPD	severe plastic deformation
SZW	Stretchzonenweite
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UFG	ultrafine grained

Kapitel 1.

Einleitung

1.1. Eigenschaften von Titan und seinen Legierungen

Titan besitzt, vergleicht man es mit anderen Metallen, einige herausragende Eigenschaften, und kommt daher in vielen verschiedenen Anwendungsbereichen zum Einsatz. Mit einer Dichte von $4,51 \text{ g/cm}^3$ zählt es zu den Leichtmetallen. Neben einer sehr hohen spezifischen Festigkeit zeichnet es sich durch einen hohen Schmelzpunkt von 1670 °C und durch eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit aus.

Aufgrund höherer Kosten im Vergleich zu anderen Konstruktionswerkstoffen findet es vor allem in Spezialbereichen wie Luft- und Raumfahrt, der chemischen Industrie und in der Medizintechnik Verwendung. Spezielle Anforderungen an Werkstoffe in der Medizintechnik, wie Biokompatibilität, Bioadhäsion und einem E-Modul ähnlich dem des Knochens, erfüllt Titan besonders gut und kommt daher oft, entweder in reiner Form oder als Legierung, zum Einsatz.

Die Kristallstruktur von reinem Titan ist bei Raumtemperatur die der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hdp) und wird als α -Titan bezeichnet, wobei das Verhältnis der Gitterparameter c/a $1,587$ beträgt. Bei einer Transustemperatur von 882 °C wandelt Reintitan in eine kubisch raumzentrierte (krz) Hochtemperaturphase um, welche als β -Titan bezeichnet wird.

Um die Eigenschaften zu modifizieren und einer Anwendung gezielt anzupassen, wird Titan oft legiert. Die dabei verwendeten Legierungselemente werden in drei Gruppen eingeteilt: neutrale, α -stabilisierende und β -stabilisierende Elemente. Neutrale Elemente wie Sn und Zr haben fast keinen Einfluss auf die Kristallstruktur, können jedoch erheblichen Einfluss auf die Festigkeit nehmen, da sie bevorzugt die α -Phase aushärten. Durch Zugabe von α -stabilisierenden Elementen verschiebt sich die Transustemperatur

zu höheren Temperaturen und der Existenzbereich der α -Phase wird erweitert. Dies kann durch Zugabe von Aluminium, dem wichtigsten Legierungselement des Titans, oder durch die interstitiell gelösten Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff erreicht werden. β -stabilisierende Elemente (Nb, Mo, Fe, V, Cr, Ni, H,...) erweitern durch Absenken der Transusstemperatur den Existenzbereich der β -Phase. Die verschiedenen Legierungen werden in α -, $\alpha+\beta$ - und β -Legierungen eingeteilt [1].

1.2. Anforderungen an Implantatwerkstoffe

Unter Biomaterialien versteht man Werkstoffe, die in der Medizintechnik, zum Beispiel bei Implantaten, zum Einsatz kommen und dabei in Kontakt mit Gewebe des Körpers stehen. Für Implantatwerkstoffe ergeben sich daraus folgende Anforderungen:

- Korrosionsbeständigkeit
- Biokompatibilität
- Bioadhäsion
- E-Modul ähnlich dem des Knochens

Durch dieses spezielle Anforderungsprofil ist nur mehr eine stark begrenzte Anzahl an Materialien als Implantatwerkstoff geeignet. Dazu gehören rostbeständige Stähle, einige Kobalt-Basislegierungen, Niob und Tantal technischer Reinheit, Titan und Titanlegierungen [2].

1.2.1. Korrosionsbeständigkeit

Im Körper eingesetzte Werkstoffe sind durch die Körperflüssigkeit, einer Lösung von ungefähr 0,9 % NaCl, einem pH-Wert von etwa 7,4 ausgesetzt. Der pH-Wert kann jedoch, zum Beispiel durch operative Eingriffe, zwischen 7,8 und 5,5 schwanken. Alle der oben genannten Werkstoffe sind in diesem Bereich korrosionsbeständig, da sie durch eine Passivschicht geschützt sind. Vergleicht man jedoch die Durchbruchpotenziale der Materialien, so zeigt sich Titan den anderen metallischen Biomaterialien überlegen. Beim Einbau eines Implantats in den Körper kann durch mechanische Schädigung die Passivschicht zerstört werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Korrosionsbeständigkeit ist deshalb die Repassivierungszeit. Verglichen mit den anderen metallischen Biomaterialien repassivieren Titan und seinen Legierungen schneller [2], [3].

1.2.2. Biokompatibilität

Biokompatibilität beschreibt die Wechselwirkungen eines Werkstoffes mit dem Körper. Mögliche Wechselwirkungen sind Reaktionen mit dem Implantat oder mit Korrosionsprodukten, und Elektronenfluss im Implantat und dadurch Ionenfluss im lebenden Gewebe. Man unterscheidet zwischen biotoleranten, bioinerten und bioaktiven Werkstoffen. Bei biotoleranten Materialien ist ein Einsatz im Körper nur über einen begrenzten Zeitraum möglich, bioinerte Materialien zeigen nur wenig Wechselwirkungen mit dem Gewebe und bioaktive Materialien begünstigen das Anwachsen von Körperzellen an die Oberfläche des Implantats. Durch die hohe thermodynamische Stabilität des Titanoxids geht dieses praktisch nicht in Lösung und reagiert kaum mit den Proteinen des umliegenden Gewebes. Da das Oxid zudem nicht elektrisch leitfähig ist, wird ein Ionenfluss im Gewebe verhindert. Titan und seine Legierungen können daher als bioinert angesehen werden. [1, 2].

1.2.3. Bioadhäsion

Für die Bioadhäsion, das Einwachsen des Implantats im Knochen, spielt die Oberflächenbeschaffenheit des Materials die größte Rolle. Dabei haben hohe Oberflächenrauheiten auf das Anwachsen von Zellen an das Implantat einen positiven Einfluss. Die Dielektrizitätskonstante des Titanoxids ist ähnlich der des Wassers, das Implantat wird daher von den Molekülen des Gewebes als natürliche Umgebung angesehen und das Anwachsen begünstigt. [1].

1.2.4. E-Modul

Knochen sind mineralisiertes Gewebe und unterliegen einem ständigem Ab- und Aufbauprozess. Dadurch wird das Knochengewebe immer wieder erneuert und kann so nicht nur vorhandene Schädigungen ausheilen, sondern sich auch den äußeren Belastungen anpassen. Da das Knochenwachstum von der Stärke der Belastung des Knochens abhängt, kann es beim Einbau eines Implantats zu einem als „Belastungsschirmung“ (in der Literatur oft „stress shielding“) bekannten Effekt kommen. Wird die äußere Belastung des Knochens durch das Implantat abgeschirmt, so bildet sich dieser zurück, indem Knochenmasse abgebaut wird [4]. Im schlimmsten Falle kann es dadurch zu einem Anstieg der Belastungen auf das Implantat und infolge dessen zum Versagen kommen. Um diesen Effekt zu verhindern, sollte der E-Modul des verwend-

ten Biomaterials möglichst nahe dem des Knochens (10 - 30 GPa [5]) sein. Titan und seine Legierungen und Niob kommen mit 100 - 120 GPa diesem Wert am nächsten [6], [7].

In Titanlegierungen wurden, abhängig von der Legierungszusammensetzung und der mechano-thermischen Behandlung, neben den bereits genannten Gleichgewichtsphasen α und β , auch metastabile Phasen beobachtet. Bei schneller Abkühlung können martensitischen Phasen auftreten. Dabei kann zwischen einem hdp α' - und einem orthorhombischen α'' -Martensit unterschieden werden. Des Weiteren kann Druck-induziert eine ω -Phase gebildet werden. Für den E-Modul gilt der generelle Zusammenhang: $E_\beta < E_\alpha < E_\omega$ [8]. Daraus folgt, dass, im Bezug auf die Steifigkeit, ein Material mit reiner β -Phase anzustreben ist.

1.3. Niob und Zirkonium als Legierungszusatz

Titan und seine Legierungen sind als Materialien für biomedizinische Anwendungen in den letzten Jahren immer mehr in den Mittelpunkt intensiver Forschungen gerückt. Grund dafür sind neben der hohen Festigkeit, guten Verschleißigenschaften und ausgezeichneter Biokompatibilität, auch die guten mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen Implantatwerkstoffen. Ein Nachteil von Reintitan und einigen Titanlegierungen ist der relativ hohe E-Modul der hexagonal dicht gepackten α -Phase (100 - 105 GPa [6],[9]), sowie deren niedrige Festigkeit [10]. Einen deutlich geringeren E-Modul weist die kubisch raumzentrierte β -Phase auf [11]. Diese tritt bei reinem Titan als Hochtemperaturphase bei Temperaturen über 882 °C auf. Sie muss daher für Anwendungen bei Raumtemperatur durch den Zusatz geeigneter Legierungselemente stabilisiert werden. Eine vollständige Stabilisierung kann durch Zugabe von mindestens 22 % Niob erreicht werden [12].

In Abb. 1.1 ist die Abhängigkeit des E-Moduls vom Niob-Gehalt der Legierung dargestellt, wobei diese entweder im abgeschreckten Zustand vorlagen, oder für 5 h bei 300 °C gealtert wurden (siehe Legende). Bei steigendem Niob-Gehalt ergeben sich für den E-Modul zwei Minima. Das, für die Ti45Nb-Legierung entscheidende, zweite Minimum liegt bei ca. 40 Gew.-% Niob. Bei geringeren Niob-Gehalten steigt der E-Modul an, da die Bildung der ω -Phase nicht mehr vollständig unterdrückt wird, und deren Anteil im Gefüge mit abnehmendem Legierungsanteil zunimmt. Bei höheren Niob-Gehalten nimmt der Anteil an Niob-reichem Mischkristall zu und der E-Modul steigt

ebenfalls an. Beim Altern bildet sich verstärkt die ω -Phase, und der E-Modul steigt stark an. Dieser Effekt wird jedoch mit steigendem Niob-Gehalt geringer, und tritt ab 44 % Niob nicht mehr auf [13].

Zirkonium befindet sich im Periodensystem genau wie Titan in der IVa-Gruppe, und besitzt deshalb ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften. So zeigt es beispielsweise ebenfalls eine allotrope Umwandlung zwischen einer hdp Tieftemperatur- und einer krz Hochtemperaturphase. Aufgrund der vollständigen Löslichkeit der Metalle ineinander ist ein breites Spektrum an Legierungskonzepten möglich. Zirkonium wird Titanlegierungen hauptsächlich als Mischkristallhärter beigefügt, kann aber auch zu einer Verbesserung der Korrosionseigenschaften und der Biokompatibilität führen. [14].

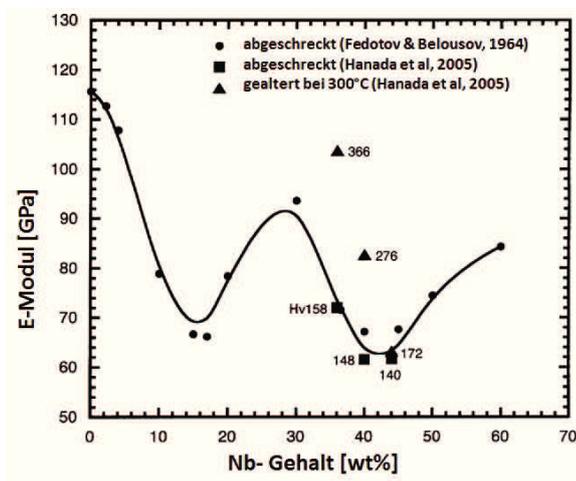


Abb. 1.1.: E-Modul in Abhängigkeit des Niob-Gehalts [13].

1.4. Hochverformung

In den letzten Jahren wurden Materialien mit sehr kleinen Korngrößen, bis hin zu nanokristallinen Materialien, aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften vermehrt Gegenstand intensiver Forschungen [15]. Die Herstellung dieser lässt sich prinzipiell durch zwei Herangehensweisen erreichen. Bei den bottom-up Verfahren wird die nanokristalline Struktur schrittweise Schicht für Schicht aufgebaut. Bei den bottom-down Verfahren wird die Struktur durch Verkleinern eines groben Ausgangsgefüges erreicht. Einige der in den letzten Jahren entwickelten Verfahren sind die Inertgaspha-

senkondensation, mechanisches Legieren, elektrolytische Abscheidung, Kristallisation amorpher Materialien und die Hochverformung [16]. Ein Vorteil der Hochverformung gegenüber anderen Verfahren ist die Herstellung relativ großer Proben ohne Porosität. Wie bereits erwähnt sind die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen Ti45Nb und Ti13Zr13Nb besonders wegen des niedrigen E-Moduls für den Einsatz als Biomaterial interessant. Ein niedriger E-Modul kommt durch niedrige atomare Bindungskräfte zustande. Um die für die Anwendungen als Implantatwerkstoff geforderten Festigkeiten zu erreichen, ist es notwendig die Festigkeit der Legierungen zu steigern. Eine der typischsten festigkeitssteigernden Maßnahmen bei Legierungen, die Ausscheidungshärtung, scheidet jedoch aus, da die Ausscheidungen auch einen Anstieg des E-Moduls bewirken würden. Eine gute Möglichkeit zur Steigerung der Festigkeit ohne den E-Modul zu beeinflussen bieten daher die verschiedenen Methoden der Hochverformung [13].

Die wichtigsten Verfahren der Hochverformung, Accumulative- Roll- Bonding (ARB), Equal-Channel-Angular-Pressing (ECAP) und High-Pressure-Torsion (HPT), sind in Abb. 1.2 dargestellt.

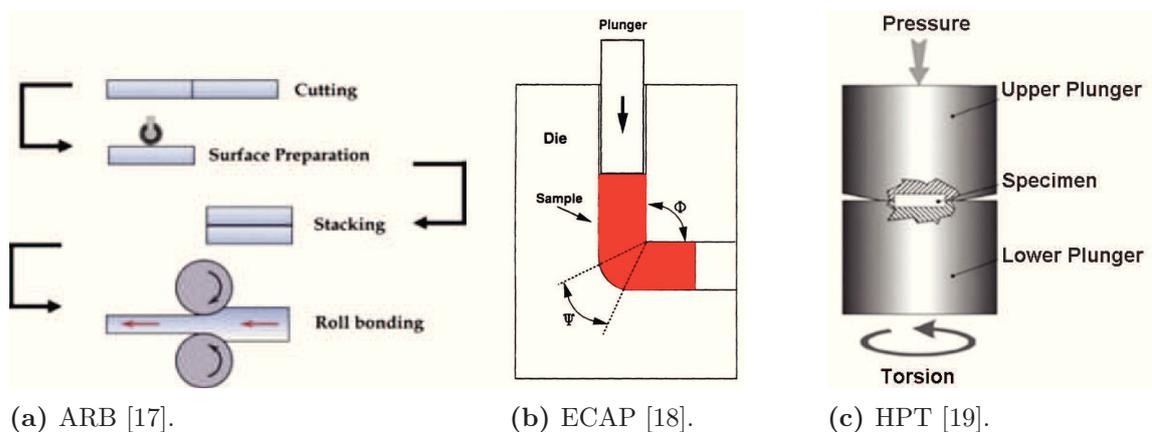


Abb. 1.2.: Schematische Darstellung der drei Hochverformungsverfahren

Beim ARB (Abb. 1.2a) wird die Kornfeinung durch einen akkumulierten Walzprozess erreicht. Dabei wird das Material nach jedem Walzschritt geschnitten, übereinandergeschichtet und erneut auf die Hälfte der Ausgangsdicke gewalzt. Für bessere Walzergebnisse werden die Kontaktflächen vor dem Übereinanderschichten gebürstet. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Bandmaterial [19].

Bei der Hochverformung mittels ECAP wird eine stabförmige Probe mehrmals durch einen Kanal gepresst (Abb. 1.2b). Durch den Knick im Kanal erfährt die Probe hohe

Scherverformungen. Um ein homogenes Gefüge zu erhalten, kann die Probe vor dem nächsten Durchlauf um die Stabachse gedreht werden. Je nach Art der Drehung (z.B.: 90° , 180° usw.) ergeben sich dabei verschiedene Verfahrensrouten [18].

In dieser Arbeit wurde das Probenmaterial mittels High-Pressure-Torsion hergestellt. Das grobkörnige Ausgangsmaterial liegt in kreisförmigen Plättchen vor. Diese werden zwischen zwei Stempel, die jeweils eine kreisrunde Ausnehmung mit konischem Rand besitzen, gelegt und ein hoher Druck aufgebracht (Abb. 1.2c). Übersteigt der aufgebrauchte Druck die Fließgrenze des Materials, so beginnt sich die Probe zu verformen. Die Ausnehmung der Stempel wird ausgefüllt, und etwas Material fließt in den Spalt zwischen den beiden Stempeln, bis die Reibungskräfte zu groß werden. Diesen Materialverlust nimmt man gerne in Kauf, weil das ausgeflossene Material die Probe vollständig umschließt und durch die Reibungskräfte ein hydrostatischer Druck in der Probe erreicht wird. Zusätzlich wird dadurch ein direkter Kontakt der Stempel verhindert, und somit eine Schädigung dieser im weiteren Prozess vermieden. In weiterer Folge wird eine Scherverformung in die Probe eingebracht, indem sich ein Stempel dreht, während der andere stillsteht. Um ein Durchrutschen der Proben zu verhindern, werden sowohl die Ausnehmungen der Stempel, als auch die Probe zur Erhöhung der Oberflächenrauheit sandgestrahlt. Abgesehen vom Fließen des Materials beim Aufbringen des hydrostatischen Drucks erfährt die Probe eine reine Scherverformung. Unter Zuhilfenahme des Vergleichsdehnungskriteriums nach Mises erhält man für den Umformgrad,

$$\epsilon_v = \frac{2\pi nr}{t\sqrt{3}}, \quad (1.1)$$

wobei r der Probenradius, n die Anzahl der Umdrehungen und t die Probendicke ist [20, 21]. Betrachtet man Gleichung 1.1, so erkennt man, dass der Umformgrad in der Probenachse Null beträgt und linear zum Probenrand ansteigt. In der Realität kann man aus zwei Gründen auch in der Probenmitte eine Verformung des Materials beobachten. Erstens kommt es beim Aufbringen des hydrostatischen Drucks zu einer Stauchverformung der Probe unabhängig vom Probenradius. Zweitens sind die Rotationsachsen der beiden Zylinder aufgrund von Fertigungstoleranzen nie exakt konzentrisch ausgerichtet. Durch einen Versatz der Achsen erfährt das Material auch in der Scheibenmitte eine kleine Verformung.

Bei hohen Umformgraden wird die Fragmentierung des Gefüges durch Erreichen einer Sättigungsstruktur begrenzt. Trotz steigenden Umformgrades tritt keine weitere Kornfeinung mehr ein. Da der Umformgrad vom Probenradius abhängig ist, wird diese Sättigung zuerst am Probenrand erreicht und breitet sich danach Richtung Probenmitte aus. Das Gefüge in dieser Zone ist unabhängig vom Ausgangsgefüge, und hängt hauptsächlich vom verwendeten Material, dessen Reinheit, der Temperatur und der Geschwindigkeit beim Umformen ab. Hat das Ausgangsmaterial bereits ein feineres Gefüge als die Sättigungsstruktur, was zum Beispiel durch elektrolytische Abscheidung erreicht werden kann, so findet während des Umformprozesses eine Kornvergrößerung statt [22].

Die Verformung bei der HPT-Verformung kann nicht nur in Radialrichtung inhomogen sein, sondern es kann auch über die Probendicke eine Änderung der Härte beobachtet werden. Bei einem konstanten Probenradius r ist die Härte im Probeninneren am Höchsten und nimmt zur Oberfläche hin ab. Dieser Effekt kann durch die Form der Ausnehmung in den Stempeln erklärt werden. Im flachen Bereich der Stempelausnehmung wird durch den aufgebrachtten Druck die, für die Umformung notwendige, Reibung zwischen Stempel und Scheibe erzeugt. Der Rand der Ausnehmung wird konisch gefertigt, um in diesem Bereich die Reibung für eine ungehinderte Verformung zu verringern. Dadurch erfährt die Probe eine geringere Umformung. Der Übergang von den Zonen mit verringerter Reibung zu den Zonen hoher Reibung erfolgt fließend. Dadurch kann die Verformung über die gesamte Probe an oberflächennahen Bereichen verringert werden.

Der große Vorteil des HPT-Verfahrens gegenüber anderen Hochverformungstechniken ist das Erreichen hoher Umformgrade durch den hydrostatischen Druck. Als Nachteil muss man die kleinen Probengeometrien nennen, die mit dieser Methode erreicht werden können [21], [23].

Auf die verwendete HPT-Anlage des Erich Schmid Instituts und die Prozessparameter beim Umformen wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Kapitel 2.

Probenpräparation und Versuchsdurchführung

2.1. Übersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Titanlegierungen, bezeichnet als Ti45Nb und Ti13Zr13Nb, wobei die Zahlenwerte als Gewichtsprozent-Angaben zu verstehen sind, untersucht. Sie wurden hochverformt und mechanisch charakterisiert. Das Ausgangsmaterial lag jeweils als Stabmaterial mit einem Durchmesser von 28 mm vor, und wurde dankenswerterweise von Univ.-Prof. Dr. Michael Zehetbauer von der Fakultät für Physik der Universität Wien zur Verfügung gestellt. Die Mikrostruktur wurde sowohl vom unverformten Ausgangsmaterial, als auch vom hochverformten Material mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) bzw. mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Dabei wurden ein REM vom Typ Leo 1525 der Firma Zeiss, und ein TEM vom Typ CM 12 der Firma Philips verwendet. Im Rahmen der Mikrostrukturanalyse wurde außerdem die genaue chemische Zusammensetzung im TEM mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX, engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy) überprüft. Die Hochverformung wurde mit der am Erich Schmid Institut zur Verfügung stehenden HPT-Anlage realisiert.

Aus den hochverformten Scheiben wurden Zug- und Bruchzähigkeitsproben mit verschiedenen Orientierungen gefertigt. Bei den einzelnen Arbeitsschritten der Probenpräparation musste jegliche Erwärmung gering gehalten werden, da diese eine Veränderung des Gefüges bewirken könnte. Für Zug- und Bruchzähigkeitsuntersuchungen, sowie die Analyse der Mikrostruktur mit REM und TEM wurde nur Probenmaterial aus dem Sättigungsbereich der HPT-verformten Scheiben entnommen. Mit dem Här-

temessverfahren nach Vickers wurde die Härte des Ausgangsmaterials bestimmt und Härteverläufe über den Querschnitt der umgeformten Plättchen erstellt. Die genaue Durchführung der Versuche, die verwendeten Geräte und die Prozessparameter werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.2. HPT-Prozess

Ausgangsmaterial für die Hochverformung war für beide Legierungen Stabmaterial mit einem Durchmesser von 28 mm, wovon Plättchen mit einer Dicke von ca. 11 mm abgetrennt wurden. Die verwendete Anlage, in Abb. 2.1a zu sehen, erreicht eine maximale Druckkraft von 4 MN und ein Drehmoment von bis zu 13 kNm. Beim Umformen wurden Stempel mit einer Ausnehmung von 30 mm, wie in Abb. 2.1b zu sehen, benützt. Nach einer Vorstauchung mit einem Druck von 100 bar wurden beide Stempel und die Probe sandgestrahlt, um, wie in Abschnitt 1.4 erläutert, die Reibung zwischen Stempel und Probenoberfläche zu erhöhen.



(a) HPT-Anlage



(b) Stempel für HPT-Anlage

Abb. 2.1.: HPT-Anlage am Erich Schmid Institut

Betrachtet man die vorgestauchten, noch nicht verformten Plättchen in Abb. 2.2, und vergleicht die beiden Legierungen miteinander, so erkennt man an der Ti₁₃Zr₁₃Nb-Probe am Rand Risse. Diese sind durch den aufgebrachtten Druck und das damit verbundene Fließen des Materials in den Zwischenraum der beiden Stempel entstanden. Es lässt sich dadurch bereits vor dem Umformprozess eine niedrigere Duktilität im Vergleich zur Ti₄₅Nb-Legierung vermuten. Die schwächer ausgeprägte Ausformung

der Ti13Zr13Nb Probe deutet auf eine höhere Grundfestigkeit hin. Dies sollte sich bei den späteren Untersuchungen bestätigen.

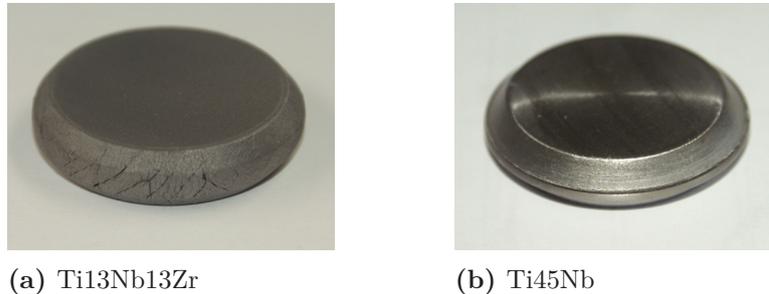


Abb. 2.2.: Vergleich der vorgestauchten HPT-Scheiben

Nach dem Sandstrahlen wurden die vorgestauchten Plättchen in die Anlage eingebaut, mit dem Maximaldruck von 5,7 GPa belastet, und bei Raumtemperatur verformt. Um die Sättigungsstruktur über einen möglichst großen Bereich zu erreichen, wurden 15 Umdrehungen aufgebracht, wobei eine Umdrehung 15 min dauerte. Diese niedrige Drehzahl wurde gewählt, um eine Erwärmung der Proben und dadurch eine gröbere Sättigungsstruktur zu verhindern.

2.3. Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung

Für Untersuchungen der Mikrostruktur wurden Proben sowohl vom unverformten Ausgangsmaterial, als auch aus den hochverformten HPT-Scheiben gefertigt. Zuerst wurden die Proben mechanisch geschliffen und poliert. Des Weiteren erfolgte elektrolytisches Polieren mit dem Elektrolyt A3 der Firma Struers (Perchlorsäure und Methanol). Die Polierdauer betrug dabei 120 Sekunden bei einer Spannung von 25 Volt und einer Stromstärke von einem Ampere. Alle Proben für die Untersuchungen im REM und für das Nanoindentieren wurden auf diese Art hergestellt.

Zur Darstellung der Mikrostruktur wurden im REM Aufnahmen mit dem Rückstreuungselektronendetektor (BSE, engl.: backscattered electrons) erstellt und die Kristallstruktur mittels EBSD (engl.: Electron Backscatter Diffraction) untersucht. Die Auflösung des REMs reichte für Aufnahmen der Mikrostruktur von den hochverformten Proben nicht aus. Deshalb wurden für die verformten Zustände zusätzliche Untersuchungen mit dem TEM durchgeführt. Neben Aufnahmen der Mikrostruktur wurden dabei auch die chemischen Zusammensetzungen beider Legierungen mittels EDX überprüft.

2.4. Härtemessung

Die Härtemessungen nach Vickers wurden mit dem Gerät BUEHLER MicroMet 5104 durchgeführt. Bei allen Messungen wurde eine Prüfkraft von 0,5 Kilopond ($\approx 4,9\text{ N}$) für 15 Sekunden aufgebracht. Die Auswertung der Eindrücke erfolgte mit der Software OMNIMET MHT.

Die Härte des homogenen Ausgangsmaterials wurde durch Bildung des Mittelwerts von zehn Messungen bestimmt. Für die HPT-verformten Proben wurden, wie in Abb. 2.3 dargestellt, Härteverläufe in der Probenmitte, im Abstand $\pm 1\text{ mm}$ und $\pm 2,5\text{ mm}$ von der Mittelebene ausgehend, über den gesamten Querschnitt der Scheiben erstellt. Der Abstand der Eindrücke in radialer Richtung betrug dabei 0,5 mm.

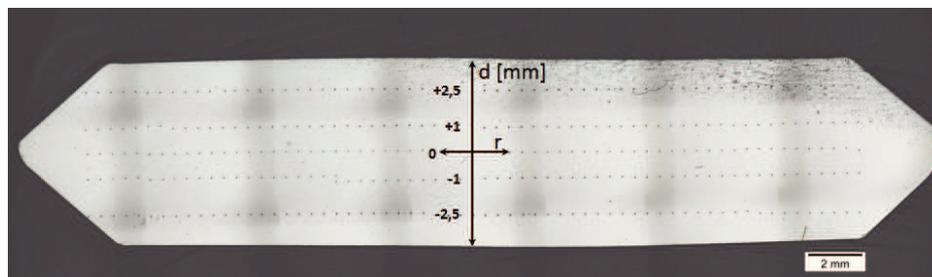


Abb. 2.3.: Übersicht der durchgeführten Härtemessungen

2.5. Nanoindentierung

Zusätzlich zur Härtemessung wurden noch Versuche mit dem Nanoindenter durchgeführt. Dazu wurde das Gerät Dimension 3100 der Firma Veeco Digital Instruments verwendet. Zweck dieser Untersuchung war eine Abschätzung der Änderung von Härte und E-Modul durch die Hochverformung, um Aussagen über den jeweiligen Gefügezustand treffen zu können. Getestet wurde mit einem Berkovich Indenter. Zur Bestimmung der sogenannten Flächenfunktion, welche die Abhängigkeit der Kontaktfläche von der Kontakttiefe des Eindringkörpers wiedergibt, wurde eine Serie mit fused silica (reines SiO_2 -Glas) gemessen. Zusätzlich zu den beiden in dieser Arbeit behandelten Legierungen wurde auch Reintitan als Vergleichsmaterial untersucht. Durch einen Vergleich der verschiedenen Materialien untereinander, konnte die Auswirkung der Hochverformung auf Härte und reduziertem E-Modul des jeweiligen Materials nachgewiesen werden. Für die Umrechnung vom reduzierten E-Modul in absolute E-Moduli-Werte

würden die Querkontraktionszahlen der getesteten Materialien und die Nachgiebigkeit der Maschine benötigt werden. Die Bestimmung der Querkontraktionszahl wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, und die Absolutwerte der E-Moduli daher nicht berechnet. Es wurden jeweils Indents von $1000\ \mu\text{N}$ bis $12\ 000\ \mu\text{N}$ durchgeführt, wobei die Last in $1000\ \mu\text{N}$ Schritten erhöht wurde. In Abb. 2.4 ist eine Übersicht über die Eindrücke mit den unterschiedlichen Lasten dargestellt. Das Bild wurde mit einem Rasterkraftmikroskop von der Ti13Zr13Nb-Probe erstellt.

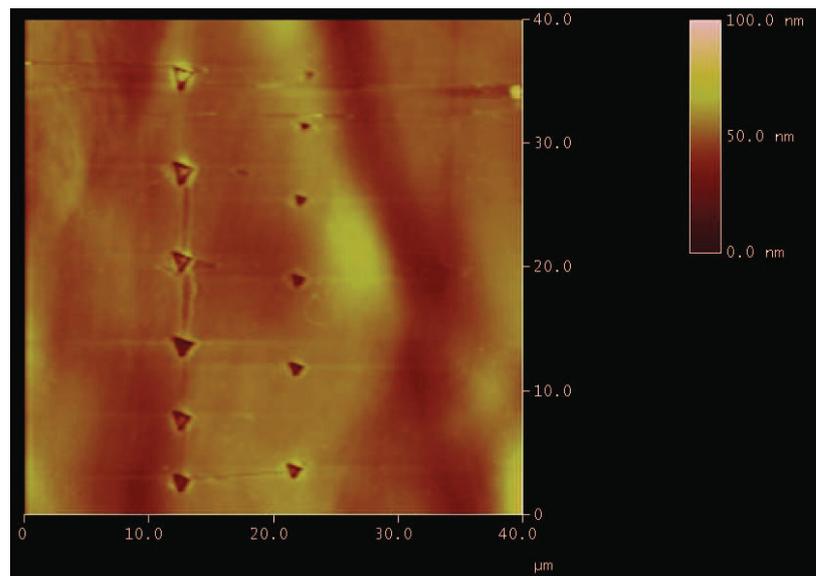


Abb. 2.4.: Rasterkraftmikroskopaufnahme der Nanoindenter-Eindrücke auf Ti13Nb13Zr Oberfläche

2.6. Zugversuch

Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte wurden Zugversuche mit beiden Legierungstypen durchgeführt. Es wurden Proben in Axial- und Tangentialrichtung, siehe Abb. 2.5, sowie unverformtes Grundmaterial untersucht. Dafür wurden Plättchen mit einer Länge von 8 mm und einer Dicke von 1 mm aus den HPT-Scheiben herausgeschnitten. Um eine Sättigungsstruktur des Gefüges in den Zugproben zu gewährleisten, wurden diese nur den äußeren Bereichen der HPT-Scheiben entnommen.

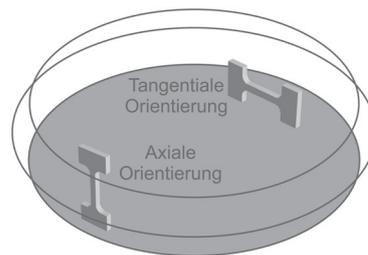


Abb. 2.5.: Zugprobenentnahme aus der HPT-Scheibe

Wie bereits erwähnt, ist ein Nachteil des HPT-Verfahrens die geringe Probengröße. Dadurch ist man bei den nachfolgenden Untersuchungen im Bezug auf die Probengeometrien stark eingeschränkt. Im Gebiet der Hochverformungsforschung kommen deshalb Zugproben verschiedenster Formen zum Einsatz, welche im Allgemeinen der Norm nicht exakt entsprechen. Die Abmessungen der Proben haben zum Teil einen großen Einfluss auf die Ergebnisse des Zugversuchs. So steigt zum Beispiel die Einschnürdehnung bei kleiner werdender Probenlänge an.

In dieser Arbeit wurde ein am Erich Schmid Institut entwickeltes Verfahren zur Herstellung der Zugproben benützt [24]. Die in Abb. 2.6a dargestellte Schleifmaschine besteht aus einer Schleifscheibe, einer rotierenden und verschiebbaren Probenhalterung und einem Kühlsystem. Mit einer über LabVIEW angesteuerten Abzieheinrichtung können auf die Schleifscheibe Profile aufgebracht, und dadurch verschiedene Probengeometrien erzeugt werden. Durch die Rotation der Probe beim Schleifen werden Geometriefehler wie ein Versatz der Schultern vermieden. Das Kühlsystem vermeidet eine Erwärmung und dadurch eine Beeinflussung des Gefüges. Um Schleifriefen und Oberflächenrauheiten zu verringern, wurden die Zugproben nach dem Schleifen poliert. Dazu wurde ein Aufsatz auf der Schleifmaschine befestigt (Abb. 2.6b), und die rotierenden Proben mit einer ebenfalls rotierenden Bürste und Diamantsuspension

gleichmäßig auf allen Seiten poliert [24].

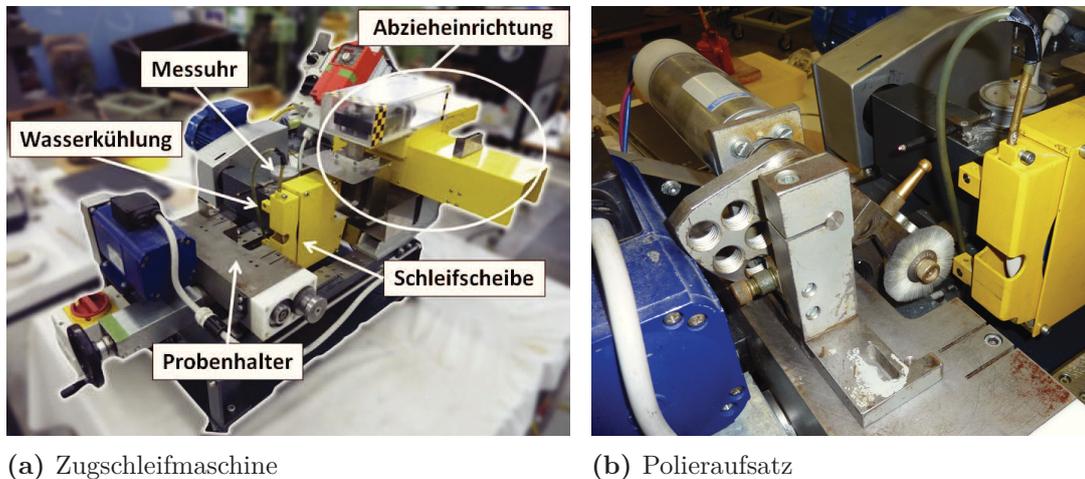


Abb. 2.6.: Zugschleifmaschine mit Aufsatz zum Polieren

Ein weitere Schwierigkeit bei sehr kleinen Zugproben stellt die Dehnungsmessung dar. Während mechanische Dehnungsaufnehmer schwierig anzubringen sind, werden bei Verfahren, bei denen die Dehnung über die Traversenverschiebung ermittelt wird, Fehler durch die Nachgiebigkeit der Prüfmaschine gemacht. Eine Möglichkeit diese Probleme zu umgehen, ergibt sich durch die Verwendung rotationssymmetrischer Proben mit rundem Querschnitt. Dadurch wird es möglich, die Änderung des Durchmessers während des Zugversuchs kontinuierlich zu verfolgen. Die Durchführung des Zugversuchs mit den Rundproben wird im Folgenden erläutert.

Geprüft wurde mit einer Kammrath&Weiss (K&W) Mikrozugprüfmaschine mit einer 2 kN Kraftmessdose bei einer Prüfgeschwindigkeit von $2,5 \mu\text{m}/\text{min}$. Die Probenaufnahme erfolgte formschlüssig ohne festes Einspannen der Zugproben. Dadurch richteten sich die Proben bei Belastung aus, und eine uniaxiale Beanspruchung mit minimierten Biegeanteilen wurde sicher gestellt. Beim Bruch wird die gespeicherte elastische Energie der Zugproben schlagartig frei, und diese können aufgrund der losen Einspannung aus der Prüfmaschine herausspringen. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben an beiden Enden mit Knetmasse fixiert.

Während des gesamten Zugversuchs wurden kontinuierlich Fotos der Zugproben aufgenommen. Dabei wurden diese mit einer Diode von Unten beleuchtet, um einen hohen Kontrast zwischen der dunklen Probe und dem hellen Hintergrund zu erzeugen. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit einem von G. Rathmayr geschriebenen

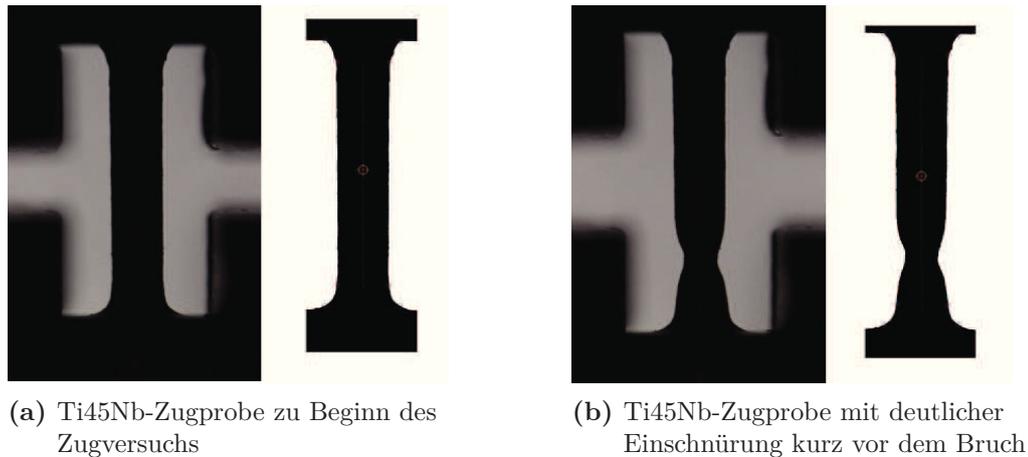


Abb. 2.7.: Aufnahmen der Zugproben während des Zugversuchs, und die zugehörigen schwarz-weiß Bilder

MATLAB-Programm. Für die automatisierte Auswertung der Fotos wurden diese in schwarz-weiß Bilder umgewandelt. In Abb. 2.7a und Abb. 2.7b ist jeweils links das Foto der Zugprobe, und rechts die umgewandelte schwarz-weiß Version für die weitere Auswertung dargestellt.

Das Foto in Abb. 2.7a wurde zu Beginn des Zugversuchs aufgenommen, Abb. 2.7b zeigt die selbe Probe ein Bild vor dem Bruch. Eine deutliche Einschnürung der duktilen Ti45Nb-Legierung ist zu erkennen. Das Programm erkannte Probenschultern und Beginn der Messlänge automatisch, nachträgliche manuelle Korrekturen waren jedoch möglich. Mit diesen Bildern war es im nächsten Schritt möglich, nicht nur die Dehnung, sondern jegliche Änderung der Probengeometrie während der Belastung zu ermitteln. Vorgänge wie die Probeneinschnürung konnten genau verfolgt, und wahre Spannungen und Dehnungen berechnet werden [24].

2.7. Bruchzähigkeitsmessung

Um die Bruchzähigkeit zu bestimmen, wurden Versuche mit CT-Proben (engl. compact tension) mit drei verschiedenen Orientierungen, radial (r), axial (a) und tangential (t), durchgeführt. Die Rohlinge dafür wurden, wie in Abb. 2.8a dargestellt, aus den HPT-Scheiben entnommen und mit einer Präzisionsschleifmaschine auf Maß geschliffen. Die Abmessungen hierfür wurden an die Norm ASTM E 399-90 angelehnt (Abb. 2.8b).

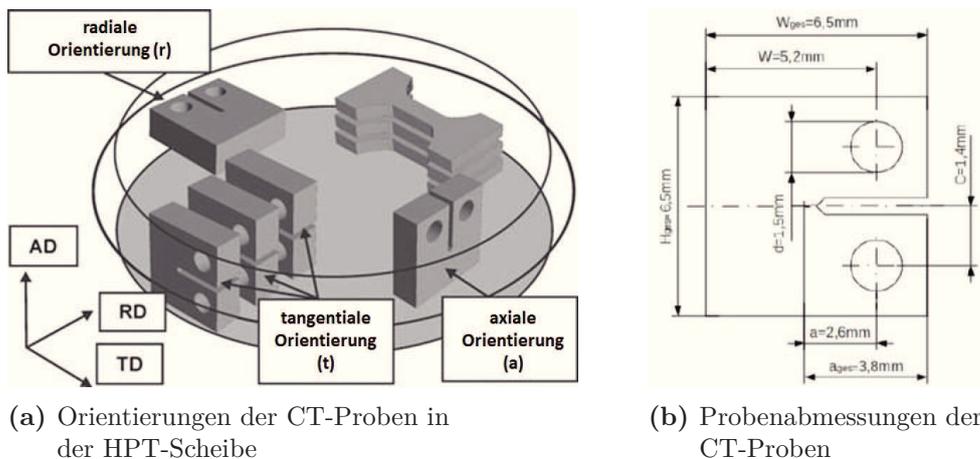


Abb. 2.8.: Probenorientierungen und Abmessungen der CT-Proben

Danach wurden die Löcher für die Probenaufnahme gebohrt und mit einer Drahtsäge eine Kerbe eingebracht. Um einen möglichst scharfen Kerbgrund für das folgende Anschwingen zu erhalten, wurde die Kerbe mit einer Rasierklinge und Diamantsuspension weiter eingeschnitten (Abb. 2.9). Der Anriss wurde durch Anschwingen mit einer elektrodynamischen Prüfmaschine (Rumul) erzeugt. Dabei wurde die Probe mit Druck schwellend belastet und der Spannungsintensitätsfaktor stufenweise erhöht, bis ein gleich langer Ermüdungsriss auf beiden Probenseiten erkennbar war. Die Probenabmessungen und Anrisslängen der einzelnen Proben sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

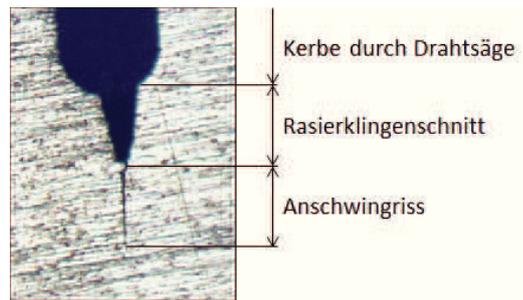
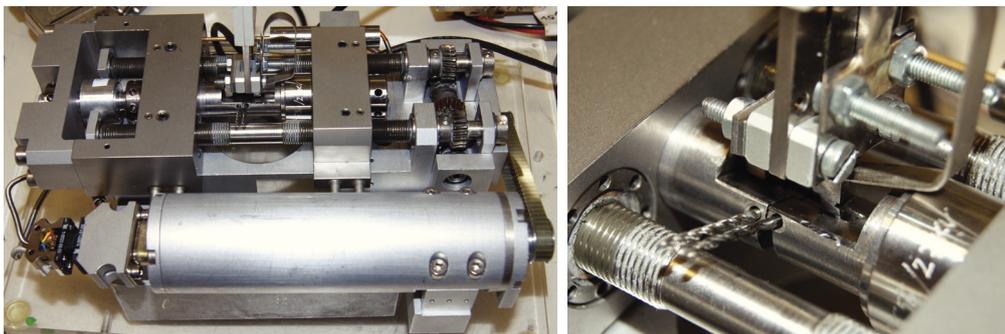


Abb. 2.9.: Kerbe mit Rasierklingschnitt und Anschwinggriss

Tab. 2.1.: Abmessungen der Compact-Tensile-Proben

Legierung	Orientierung	a [mm]	W [mm]	a/W	B [mm]
Ti45Nb	A	2,29	5,13	0,45	2,65
	B	2,41	5,18	0,46	2,71
	C	2,61	5,18	0,50	2,50
Ti13Zr13Nb	A	2,46	5,08	0,48	2,78
	B	2,30	5,21	0,44	2,65
	C	2,38	5,14	0,46	2,52

Die Prüfung der CT-Proben erfolgte mit der K&W Mikrozugprüfmaschine, mit einer 2 kN Kraftmessdose und einer Prüfgeschwindigkeit von $2,5 \mu\text{m}/\text{min}$. Die Proben wurden, wie in Abb. 2.10 dargestellt, mittels zweier Metallbolzen in der Prüfeinrichtung befestigt. Zur Messung der Rissaufweitung wurde zusätzlich zur Traversenverschiebung der Maschine ein externer Dehnungsmesser verwendet. Dieser wurde genau auf Höhe der Bohrungen in zwei eingebrachte Kerben eingerastet. Dadurch wurde ein Messen der Rissaufweitung direkt am Ort der Krafteinleitung möglich.



(a) K&W Mikrozugprüfmaschine

(b) Probenaufnahme

Abb. 2.10.: K&W Mikrozugprüfmaschine mit Probenaufnahme und Dehnungsmesser

Kapitel 3.

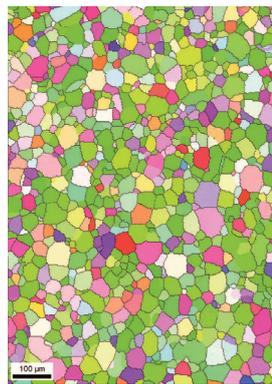
Ergebnisse und Diskussion

3.1. Mikrostruktur

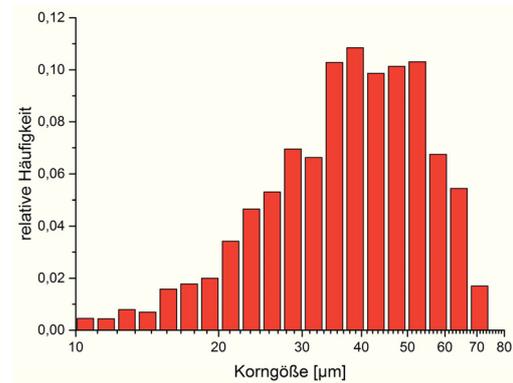
In Abb. 3.1 und Abb. 3.2a ist das unverformte Ausgangsgefüge der Ti45Nb-Legierung dargestellt. Abb. 3.1 wurde mit dem BSE-Detektor aufgenommen. Die EBSD-Aufnahme in Abb. 3.2a wurde mittels eines Grain Dilation Algorithm nachbearbeitet. Dabei werden „schlecht“ indizierte Punkte in Korngrenzenbereichen jeweils einem spezifischen Korn zugeordnet. Zusätzlich wurden bei dieser Darstellung die Großwinkelkorngrenzen durch schwarze Linien hervorgehoben. Die Ti45Nb-Legierung liegt hier als reine kubisch raumzentrierte β -Phase vor. Zusätzlich wurde aus dem EBSD-Scan eine Häufigkeitsverteilung der Korngrößen erstellt, siehe Abb. 3.2b. Aus der Häufigkeitsverteilung wurde der gewichtete arithmetische Mittelwert der Korngröße bestimmt, dieser beträgt etwa 28 μm .



Abb. 3.1.: Ausgangsgefüge der Ti45Nb-Legierung im BSE-Detektor



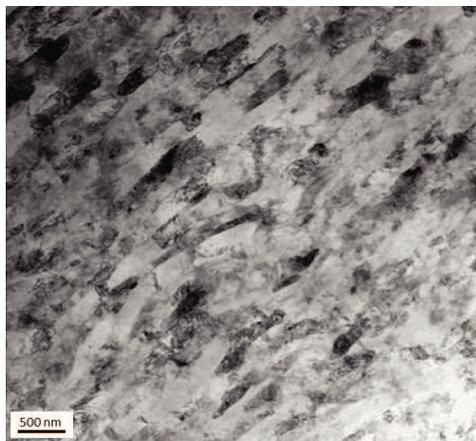
(a) EBSD-Aufnahme



(b) Häufigkeitsverteilung der Korngröße

Abb. 3.2.: Ausgangsgefüge der Ti45Nb-Legierung

Das HPT verformte Gefüge konnte nicht mehr mittels REM abgebildet werden. Die folgenden Abbildungen wurden mit einem TEM aufgenommen, in Abb. 3.3a ist die Hellfeldaufnahme, in Abb. 3.3b die korrespondierende Dunkelfeldaufnahme dargestellt. Die Mikrostruktur zeigt deutlich langgestreckte Körner, dies ist auf die Scherverformung zurückzuführen.



(a) Hellfeld-Aufnahme



(b) Dunkelfeld-Aufnahme

Abb. 3.3.: TEM-Aufnahmen des hochverformten Ti45Nb Gefüges

Die Bestimmung der Korngröße im hochverformten Zustand hat sich als sehr schwierig herausgestellt, da sie mittels EBSD nicht mehr zugänglich war. Aus dem direkten Vergleich der Hell- und Dunkelfeldaufnahmen kann jedoch darauf geschlossen werden, dass die Korngröße unter einem Mikrometer liegt. Somit kann der hochverformte Zu-

stand als ultrafeinkörnig ($d < 1 \mu\text{m}$) bezeichnet werden.

In Abb. 3.4a und Abb. 3.4b wird das unverformte Ausgangsgefüge der Ti₁₃Zr₁₃Nb-Legierung gezeigt. Abb. 3.4a wurde mittels BSE-Detektor erstellt. Man erkennt eine nadelförmige, martensitische Struktur. Diese kommt durch eine schnelle Abkühlung aus dem β -Phasen Gebiet zustande. Obwohl eine eindeutige Identifikation der Einzelphasen nicht möglich war, kann man davon ausgehen, dass es sich bei den Nadeln um die α -Phase handelt, die in der β -Phase eingebettet ist. Eine ähnliche Mikrostruktur einer Titanlegierung mit Niob und Zirkonium wurde auch in [25] beobachtet. Abb. 3.4b zeigt eine Aufnahme des Gefüges mittels EBSD-Detektor. Im EBSD-Scan kann man noch die globulare Kornstruktur vor der martensitischen Umwandlung erkennen. Im großen Korn in der Bildmitte kann man eine ebenfalls nadelförmige Struktur erkennen. Im Vergleich zur Martensitstruktur im EBSD-Scan weisen die Nadeln jedoch deutlich größere Abmessungen auf, es handelt sich daher um eine Art Überstruktur.

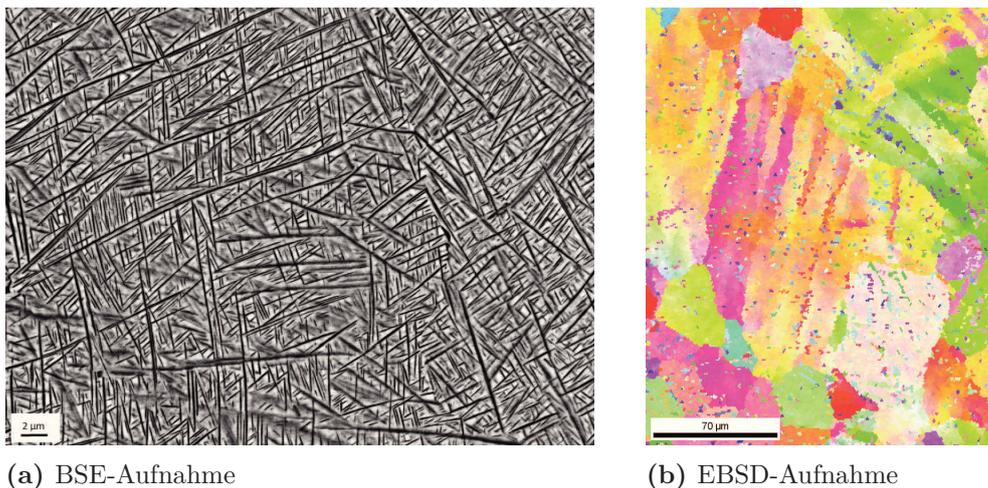


Abb. 3.4.: Ausgangsgefüge der Ti₁₃Zr₁₃Nb-Legierung

Bei der Untersuchung der Mikrostruktur der hochverformten Ti₁₃Zr₁₃Nb-Probe zeigte sich eine starke Lokalisierung der Verformungsstruktur. Die Ursachen für nicht homogene Verformungszustände bei HPT verformten Proben wurden bereits in Abschnitt 1.4 erläutert. In Abb. 3.5 ist diese lokalisierte Verformungsstruktur dargestellt. Schon mit freiem Auge kann man auf einer polierten HPT-Scheibe die hochverformten Bereiche in der Probenmitte von den unverformten Bereichen am Probenrand unterscheiden (Abb. 3.5a). Im REM konnte diese Übergangszone mit dem BSE-Detektor sichtbar gemacht werden (Abb. 3.5b). Die Mikrostruktur im linken Bereich der Ab-

bildung blieb von der Verformung praktisch unbeeinflusst, das Gefüge ist vergleichbar mit dem des unverformten Ausgangsmaterials in Abb. 3.4a. Im rechten Bereich ist die stark verformte Mikrostruktur zu erkennen. Das Gefüge weist eine viel feinere Struktur auf, welche teilweise das Auflösungsvermögen des BSE-Detektors unterschreitet.

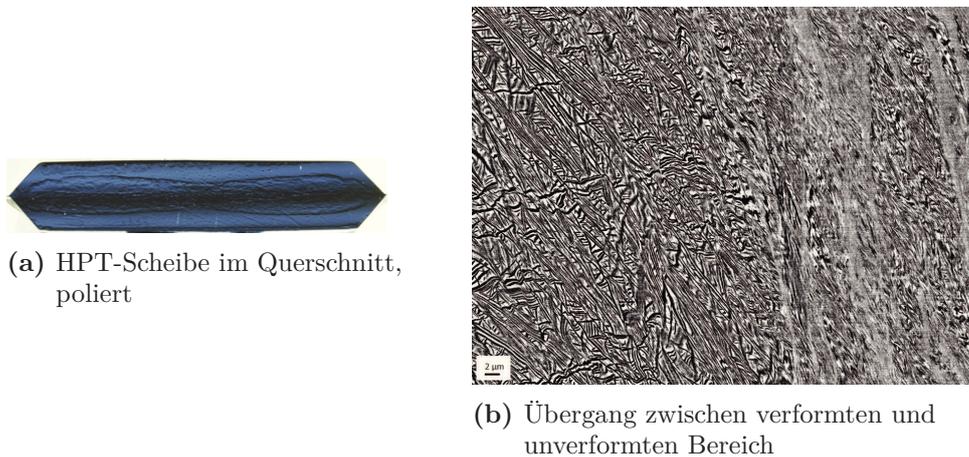


Abb. 3.5.: Lokalisierte Verformung der HPT-Scheibe

Da die Auflösung des REM für die hochverformten Bereiche des $\text{Ti}_{13}\text{Zr}_{13}\text{Nb}$ nicht mehr ausreichte, wurden wiederum Proben im TEM analysiert. Abb. 3.6 zeigt eine Hellfeld- und eine Dunkelfeldaufnahme des hochverformten Gefüges. Man kann die, im Vergleich zum Ausgangsmaterial, deutlich feinere und gestreckte Mikrostruktur erkennen. Die Dicke der langgestreckten Strukturen liegt unter 50 nm.

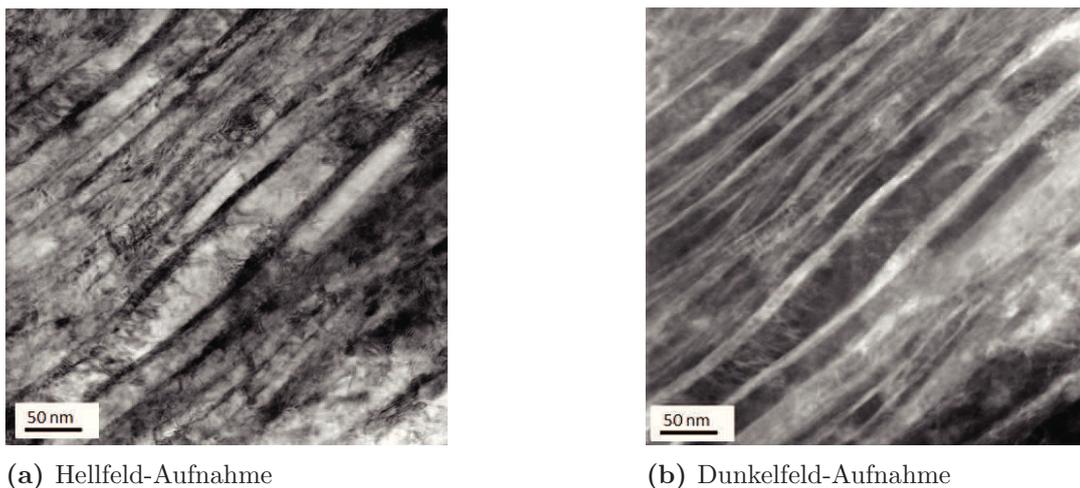


Abb. 3.6.: TEM-Aufnahmen des hochverformten $\text{Ti}_{13}\text{Zr}_{13}\text{Nb}$ -Gefüges

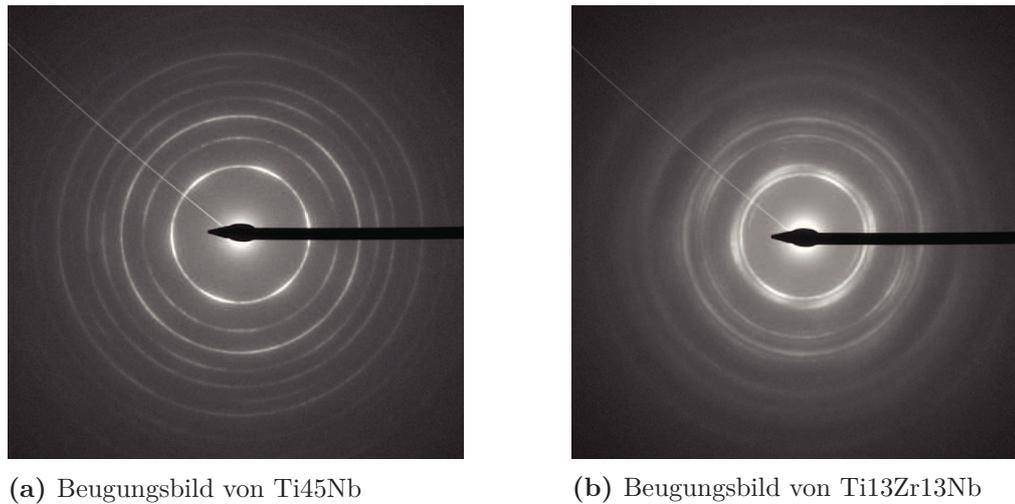


Abb. 3.7.: Debye-Scherrer-Ringe im TEM

Im TEM wurden zum Beurteilen der Phasenzusammensetzung Beugungsbilder beider hochverformten Legierungen aufgenommen, siehe Abb. 3.7. Zur Ermittlung der Phasen wurden die Beugungswinkel der Debye-Scherrer-Ringe ausgewertet. Auf die Vorgehensweise bei der Phasenbestimmung wird in Anhang B näher eingegangen.

Ti45Nb lag nach der Hochverformung in rein kubisch raumzentrierter β -Phase vor. Die Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe für die Ti13Zr13Nb-Legierung gestaltete sich schwieriger. Die Beugungsringe der verschiedenen Phasen liegen eng beieinander (Abb. 3.7b) und können dadurch nur schwer voneinander unterschieden werden. Die Auswertung ergab eine mögliche Phasenzusammensetzung aus α -, β - und ω -Phase. Die nominelle chemische Zusammensetzung wurde mittels EDX im TEM überprüft. Es wurden für beide Legierungen Messungen an jeweils drei verschiedenen Probenbereichen durchgeführt. In Tabelle 3.1 sind die Mittelwerte aus den Messungen angegeben. Im Anhang befinden sich jeweils ein vollständiges EDX-Spektrum, worin die Peaks den jeweiligen Elementen zugeordnet sind. Während die Ti45Nb-Legierung den nominellen Angaben entspricht, ist beim Ti13Zr13Nb der Anteil beider Legierungselemente leicht erhöht.

Tab. 3.1.: Chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozent beider Titanlegierungen mittels EDX

Legierung	Titan	Niob	Zirkonium
Ti45Nb	55,3	44,7	-
Ti13Zr13Nb	71,9	14,1	14,0

3.2. Härtemessung

Die Härte­werte der unverformten Ausgangsmaterialien befinden sich in Tabelle 3.2. Die Härte in GPa errechnet sich aus der Vickershärte mit Gleichung 3.1:

$$\text{Härte}[GPa] = \frac{HV_{0,5} \cdot 9,81}{1000} \quad (3.1)$$

Tab. 3.2.: Gemittelte Härte­werte der Legierungen vor der Verformung

Legierung	HV _{0,5}	Härte [GPa]
Ti45Nb	151	1,48
Ti13Zr13Nb	239	2,34

In Abb. 3.8 ist der Härte­verlauf über den Querschnitt der HPT verformten Ti45Nb-Scheibe dargestellt. Die Probe wurde mit 15 Umdrehungen verformt.

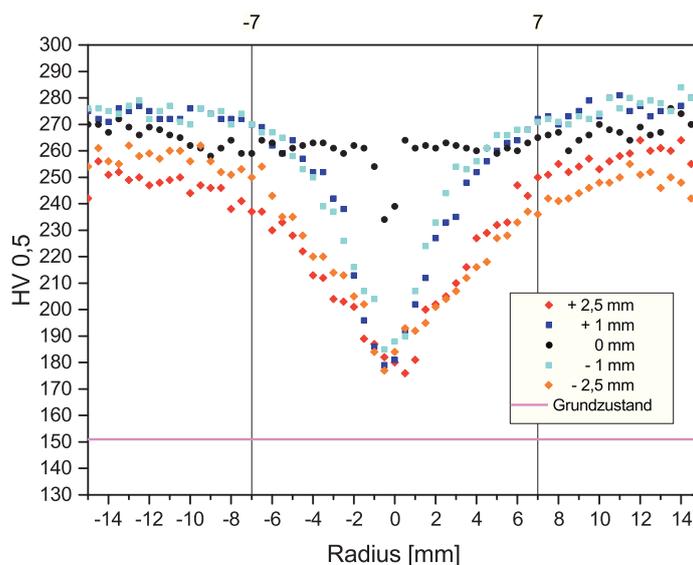


Abb. 3.8.: Härte­verlauf Ti45Nb

Das Erreichen der Sättigungsstruktur erkennt man dadurch, dass ab einem Radius von ± 7 mm ein Härte­plateau erreicht wird. Bei größeren Radien wird trotz höheren Umformgrades (Abschnitt 1.4, Gleichung 1.1) keine Verfestigung mehr erzielt und die Härte steigt nicht mehr an. Auch im Bereich der Scheibenachse kann eine Verfestigung im Vergleich zum Ausgangsmaterial beobachtet werden. Dies ist auf die im

Abschnitt 1.4 diskutierten Effekte der Achsenabweichung der Stempel und der Stauung der Scheibe zurückzuführen.

Vergleicht man die Härteverläufe bei 0 mm, ± 1 mm und $\pm 2,5$ mm Dicke der Probe, so erkennt man einen steileren Anstieg der Härte bis zur Sättigung im Inneren der Probe. Beim innersten Härteverlauf wird das Härteplateau schon bei einem Radius von einem Millimeter erreicht. Die Ursache für dieses Phänomen der Verformungslokalisierung wurde ebenfalls in Abschnitt 1.4 erläutert. Eine gute Übersicht über die Verfestigung der verschiedenen Probenbereiche gibt Abb. 3.9. Hier sind den einzelnen Härtewerten Farben zugeordnet. Wie in der Legende rechts neben dem Bild ersichtlich, entsprechen rote Farbtöne Bereichen hoher Härte, bei blauen Farbtönen ist die Härte geringer.

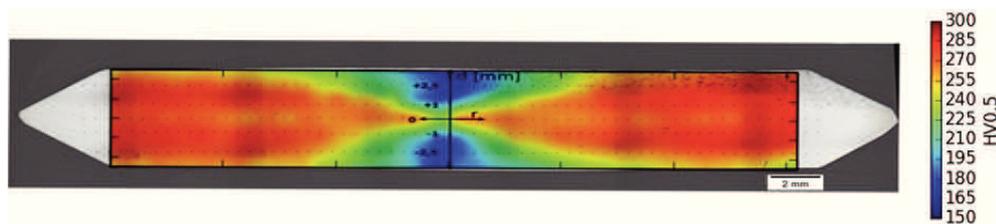


Abb. 3.9.: Härtekarte Ti45Nb

Der Härteverlauf der hochverformten Ti13Zr13Nb-Probe ist in Abb. 3.10 dargestellt.

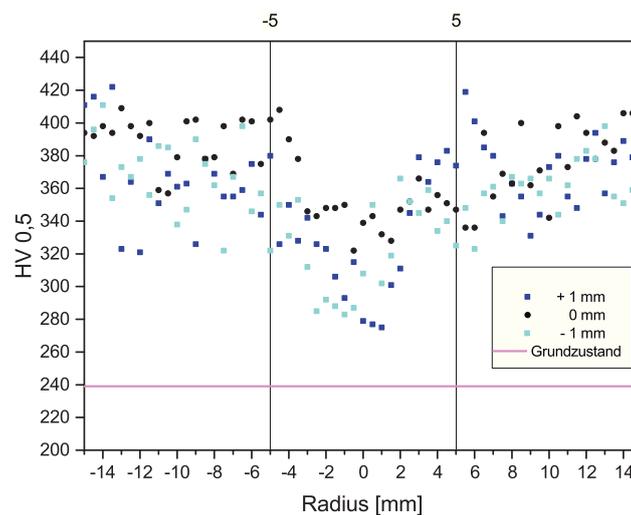


Abb. 3.10.: Härteverlauf Ti13Zr13Nb

Aufgrund der größeren Streuung der einzelnen Härtewerte sind im Diagramm für eine bessere Übersichtlichkeit nur die Verläufe bei 0 mm und ± 1 mm Achsenabstand abgebildet. Trotz der hohen Streuung erkennt man die Ausbildung einer Sättigungsstruktur beim Radius von 5 mm.

Die Ursache dieser großen Streuung ist zum Einem auf die Entstehung von Rissen im Bereich des Härteeindrucks bei einigen der Messungen zurückzuführen, und zum Anderen kann die starke Lokalisierung der Verfestigung dazu beitragen. Im Bereich des Übergangs zwischen stark und wenig verformter Mikrostruktur können die einzelnen Härtewerte stark voneinander abweichen, je nachdem wie groß der Anteil des verformten Gefüges unter dem Eindruck ist. In Abb. 3.11 ist einer dieser Härteeindrücke mit Rissen im oberen Bereich abgebildet. Durch diese Schädigung können einzelne Messungen verfälscht werden. Besser kann man die Bereiche der Sättigungsstruktur und Bereiche weniger starker Verfestigung in Abb. 3.12 erkennen.

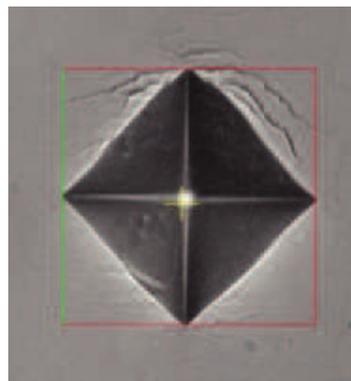


Abb. 3.11.: Risse um einen Härteeindruck

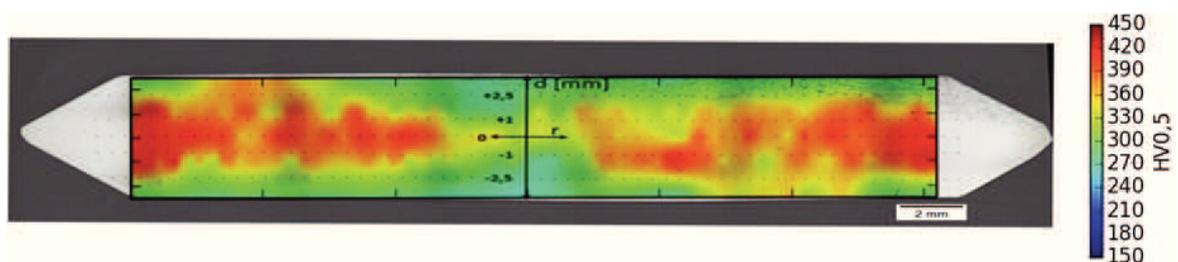
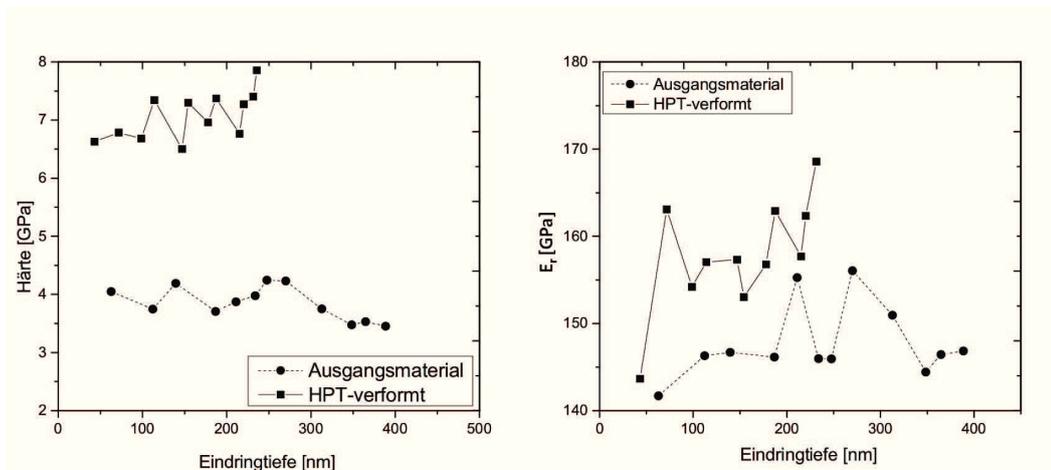


Abb. 3.12.: Härtekarte Ti13Zr13Nb

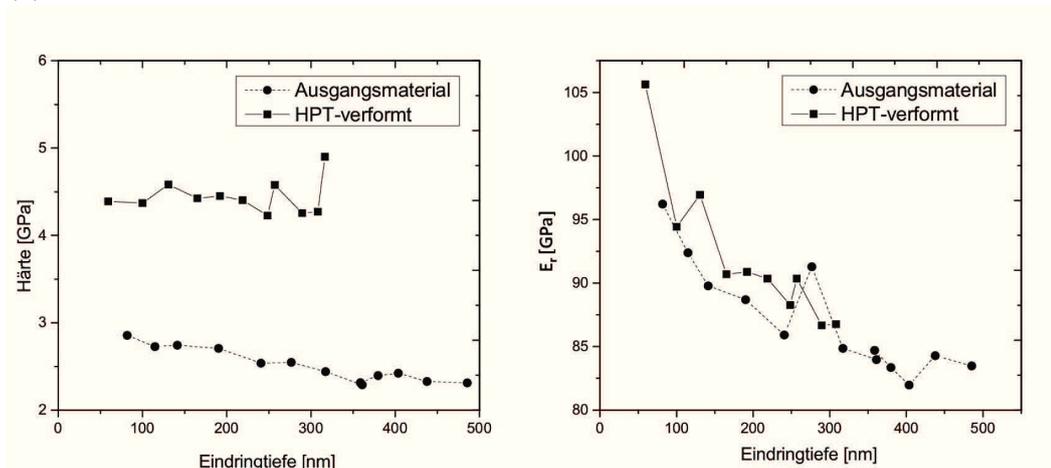
3.3. Nanoindentierung

In Abb. 3.13 sind die Ergebnisse der Nanoindentierung für Reintitan und der beiden Legierungen zusammengefasst. Im jeweils linken Diagramm der Abbildung wurde die Härte, im jeweils rechten Diagramm der reduzierte E-Modul über die Eindringtiefe des Berkovich Indenters aufgetragen. Die Datenpunkte der unverformten Ausgangsmaterialien wurden mit Punkten und einer strichlierten Linie gekennzeichnet, während die Messergebnisse der hochverformten Zustände durch quadratische Symbole und durchgängiger Linie dargestellt wurden. Betrachtet man die Härtewerte kann man, unabhängig von der Legierung, einen Anstieg der Härte durch die Hochverformung erkennen. Dies ist auf die Kornfeinung des Gefüges zurückzuführen.

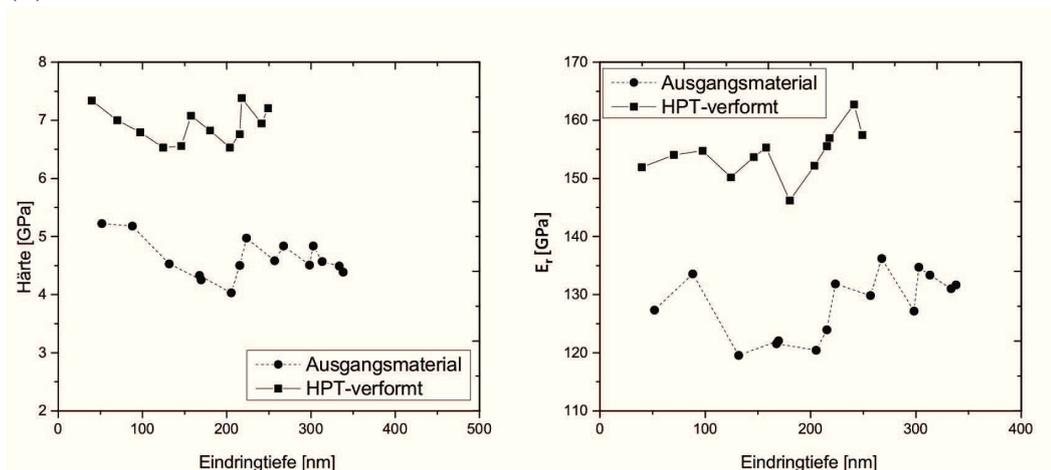
Betrachtet man den reduzierten E-Modul, so kann man die Auswirkungen der Hochverformung auf das elastische Verhalten des Materials erkennen. Anders als bei der Härte, ist das Materialverhalten stark von der Legierungszusammensetzung abhängig. Während bei der Ti45Nb-Legierung kein, und beim Reintitan nur ein geringer Anstieg des reduzierten E-Moduls zu erkennen ist, kann bei der Ti13Zr13Nb-Legierung ein deutlicher Anstieg festgestellt werden. Dieser Anstieg ist wahrscheinlich auf die vermehrte Bildung der ω -Phase zurückzuführen, welche auch in den TEM-Untersuchungen nachgewiesen wurde.



(a) Titan



(b) Ti45Nb



(c) Ti13Zr13Nb

Abb. 3.13.: Härte und reduzierter E-Modul in Abhängigkeit der Eindringtiefe

3.4. Zugversuch

Die Kennwerte aus den Zugversuchen wurden aus den jeweiligen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen ermittelt. Die genaue Vorgehensweise wird im Folgenden anhand eines typischen Spannungs-Dehnungs-Diagramms einer Ti45Nb Zugprobe (Abb. 3.14) gezeigt. Zuerst wurde im linear-elastischen Bereich die Kurve durch eine lineare Regression angenähert (rote Gerade in Abb. 3.14). Manche Kurven zeigen bei niedrigen Spannungswerten eine Abweichung vom linearen Verhalten. Diese Abweichung kommt durch das Ausrichten der Probe bei der ersten geringen Belastung zustande. Für die Auswertung wurde dieser Bereich durch eine lineare Extrapolation ersetzt. Für die Ermittlung der 0,2%-Dehngrenze wurde die Gerade um 0,2% nach rechts verschoben und der Schnittpunkt mit der Kurve bestimmt (blaue Gerade). Die Zugfestigkeit entspricht der jeweils höchsten gemessenen technischen Spannung.

Die größten Schwierigkeiten traten bei der Bestimmung der Gleichmaßdehnung auf. Hierzu wurde die Gerade bis zum höchsten Spannungswert der Kurve verschoben (grüne Gerade) und dadurch die Dehnung ohne Berücksichtigung des elastischen Anteils bestimmt. Einige Kurven wiesen jedoch keine einzelne Spannungsspitze auf, sondern zeigten die maximale Spannung über einen ausgedehnten Bereich. Dies war insbesondere beim unverformten Grundzustand der Ti45Nb-Legierung der Fall (siehe Abb. 3.15a). Dadurch wurde eine exakte Bestimmung der Gleichmaßdehnung schwierig, als Kennwert wurde der erste Abfall der Spannung vom Plateau angegeben. Für die Ermittlung der Bruchdehnung wurde die Gerade durch den Punkt mit der maximalen Dehnung verschoben (cyan-farbig in Abb. 3.14). Der Schnittpunkt mit der Abszisse gibt die Dehnung beim Bruch nach Abzug der elastischen Dehnung an.

Die im Zugversuch ermittelten technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramme sind in Abb. 3.15 dargestellt. Die zugehörigen, gemittelten mechanischen Kennwerte sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tab. 3.3.: Mechanische Kennwerte aus dem Zugversuch

	Ti45Nb			Ti13Nb13Zr		
	unverformt	axial	tangential	unverformt	axial	tangential
$R_{p0,2}$ [MPa]	398	800	896	463	1060	1075
R_m [MPa]	402	948	1046	678	1092	1160
A_g [%]	6,83	1,30	1,36	4,22	0,24	0,48
A [%]	13,82	7,13	7,60	10,46	0,24	0,48

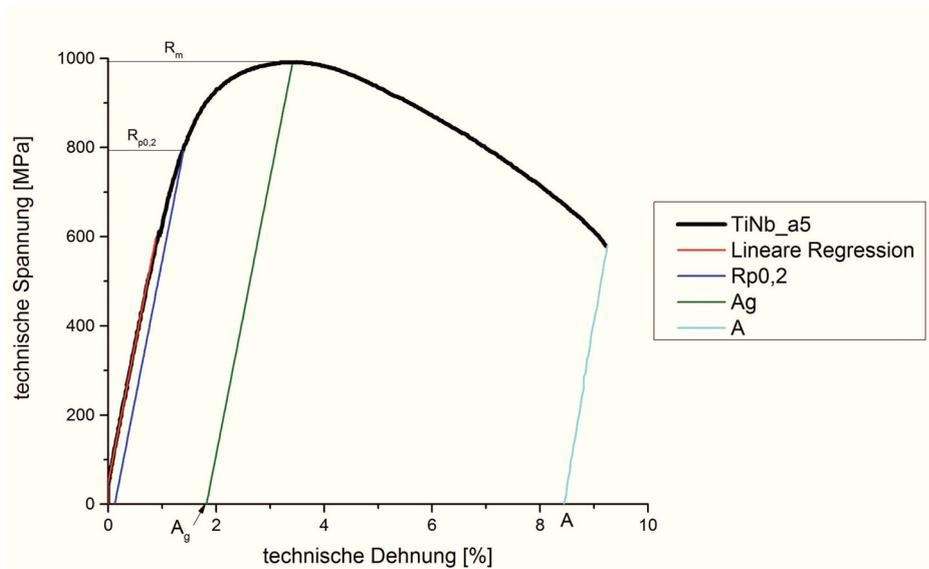
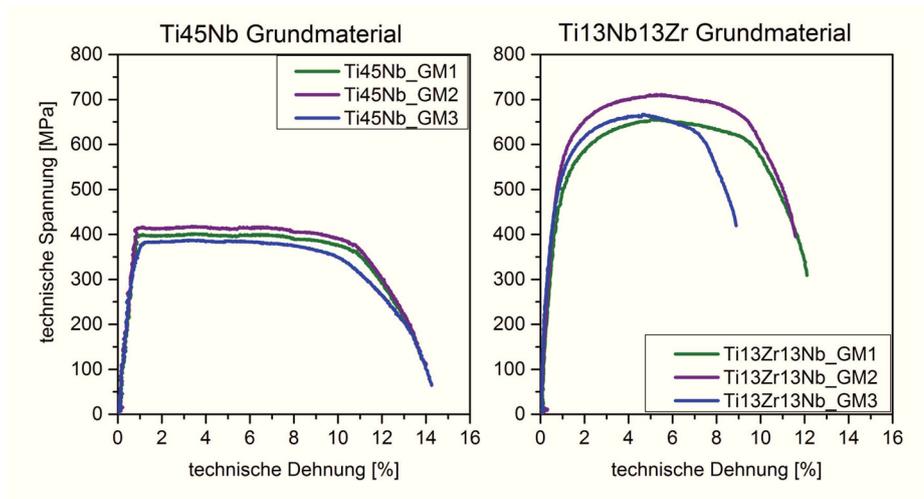


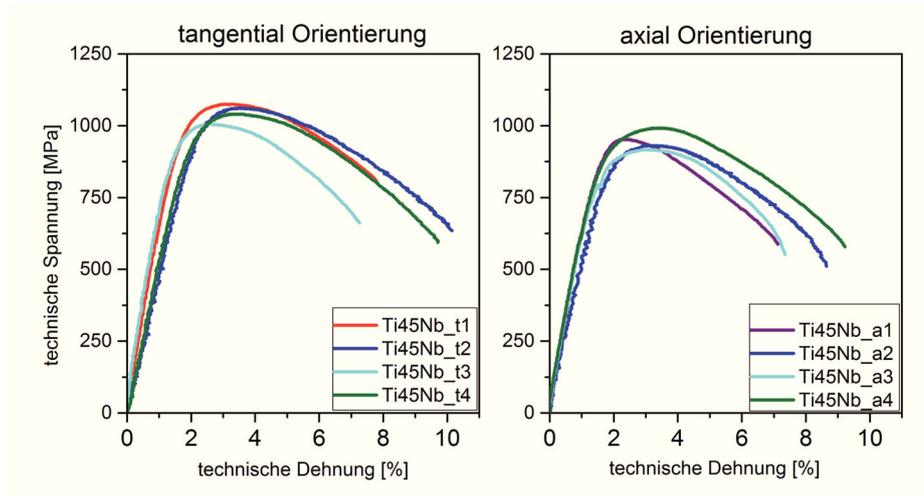
Abb. 3.14.: Auswertung der Spannungs-Dehnungs-Kurven

In Abb. 3.15 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven aller durchgeführten Zugversuche dargestellt. In Abb. 3.15a wird das Verformungsverhalten der unverformten Ausgangsmaterialien miteinander verglichen. Die 0,2 %-Dehngrenze von Ti13Zr13Nb ist mit 463 MPa leicht höher als die von Ti45Nb mit 398 MPa. Im Vergleich zur Ti45Nb-Legierung zeigt die Ti13Zr13Nb-Legierung eine starke Verfestigung und weist daher eine deutlich höhere Zugfestigkeit auf.

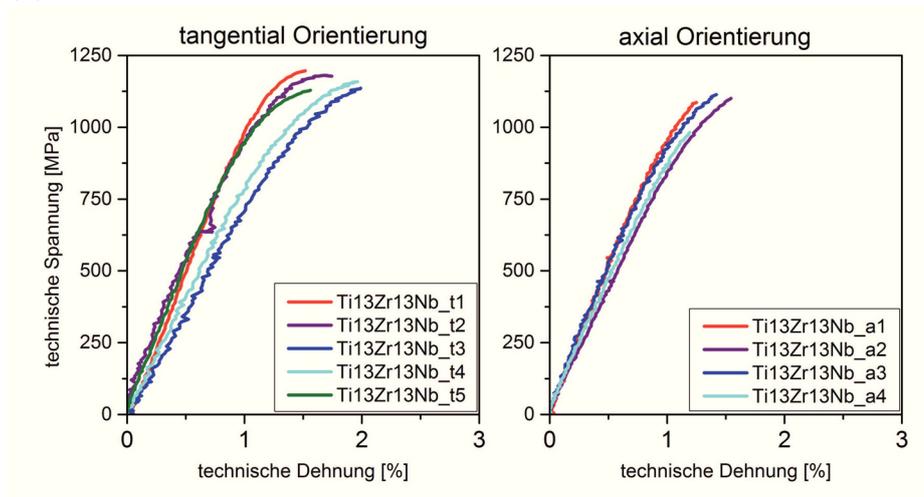
Bezogen auf die Festigkeitseigenschaften ist nach der Verformung in beiden Legierungen ein starker Anstieg zu sehen, siehe Abb. 3.15. Beim hochverformten Ti45Nb zeigt sich verstärkt eine Anisotropie in der Festigkeit. In Tangentialrichtung wurden eine höhere Dehngrenze als auch Zugfestigkeit im Vergleich zur Axialrichtung erreicht. Bei der Ti13Zr13Nb-Legierung konnte nur eine geringere Orientierungsabhängigkeit der Festigkeit festgestellt werden. Die Zugproben zeigten wiederum in tangentialer Richtung eine geringfügig höhere Festigkeit als in axialer Richtung.



(a) Grundmaterial



(b) Ti45Nb



(c) Ti13Zr13Nb

Abb. 3.15.: Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme der verschiedenen Zustände.

Im Hinblick auf die Duktilität war nach der Hochverformung eine deutliche Verringerung im Vergleich zum Ausgangsmaterial festzustellen. Beide Legierungen weisen aber eine Duktilität von mehr als zehn Prozent im unverformten Zustand auf. Die Ti45Nb-Legierung zeigte mit einer Bruchdehnung von über sieben Prozent noch eine deutliche plastische Verformung, die Bruchdehnung von Ti13Zr13Nb nahm hingegen von zehn auf ein halbes Prozent ab. Bezogen auf die maximal erreichbaren Dehnungen ist bei Ti45Nb so gut wie kein Unterschied in der Duktilität in den unterschiedlichen Probenorientierungen festzustellen. Die Ti13Zr13Nb-Legierung weist jedoch einen deutlichen Unterschied in der Bruchdehnung auf, obwohl in absoluten Werten gesehen die erreichte Dehnung ohnehin niedrig ist.

Gut zu erkennen ist der Duktilitätsunterschied zwischen den beiden Legierungen auch im Verformungsverhalten während des Zugversuchs. In Abb. 3.16 sind Zugproben beider Legierungen jeweils zu Beginn des Zugversuchs und kurz vor dem Bruch dargestellt. Beim Ti45Nb ist im Gegensatz zum Ti13Zr13Nb eine deutliche Einschnürung aufgrund der plastischen Verformung zu erkennen.



(a) Ti45Nb



(b) Ti13Zr13Nb

Abb. 3.16.: Zugproben zu Beginn des Zugversuchs (jeweils links) und kurz vor dem Bruch (jeweils rechts)

3.4.1. Bruchflächenuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop

In diesem Abschnitt sind ausgewählte Aufnahmen von typischen Bruchflächen beider Werkstoffe in den unterschiedlichen Orientierungen dargestellt. Die erste Abbildung zeigt jeweils eine Übersichtsaufnahme, danach sind Detailaufnahmen charakteristischer Merkmale der Bruchflächen abgebildet.

In Abb. 3.17 ist die Übersichtsaufnahme einer axial orientierten Ti45Nb-Zugprobe dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Brucheinschnürung, welche auf das, im Vergleich zur Niob-Zirkonium-hältigen Legierung, weit duktilere Bruchverhalten im Zugversuch zurückzuführen ist. Die Bruchfläche zeigt eine grobe Wabenstruktur mit Dimples bis zu 100 μm Durchmesser (Abb. 3.18), und kleinere Dimples mit wenigen Mikrometern Größe, siehe Abb. 3.19. In den Dimples ist eine ausgeprägte Rauigkeit zu sehen. Ein Vergleich mit dem Maßstab zeigt, dass die Rauigkeiten im Submikrometerbereich liegen. Dies lässt vermuten, dass hier die einzelnen Körner der SPD-Strukturen zu sehen sind.

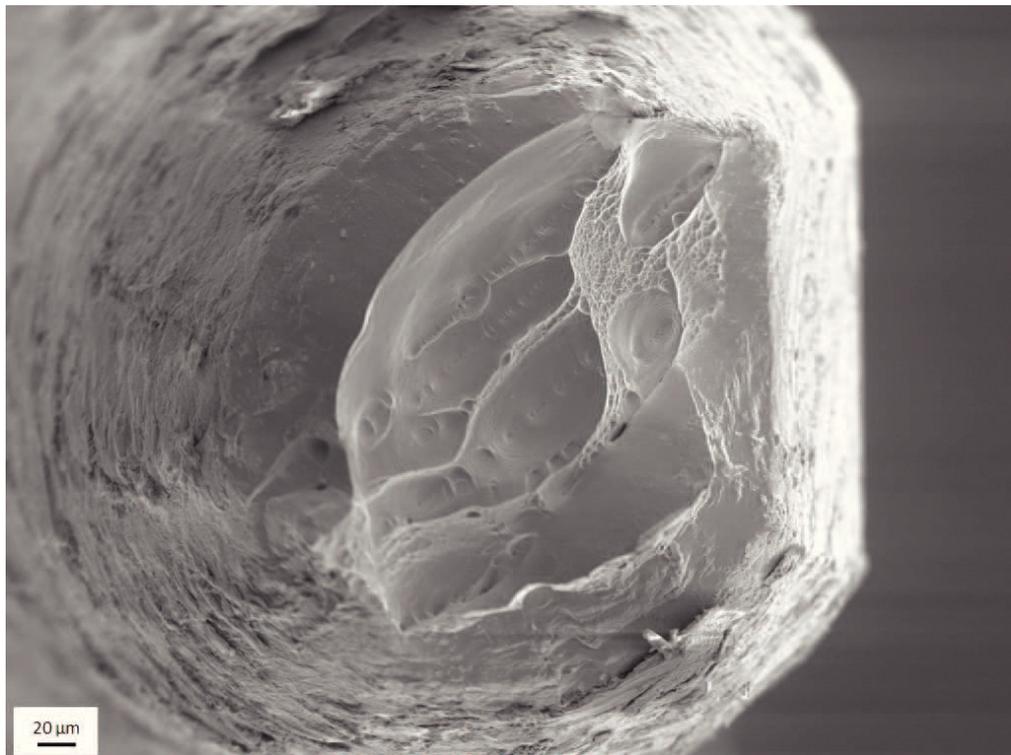


Abb. 3.17.: Ti45Nb axial: Übersichtsaufnahme

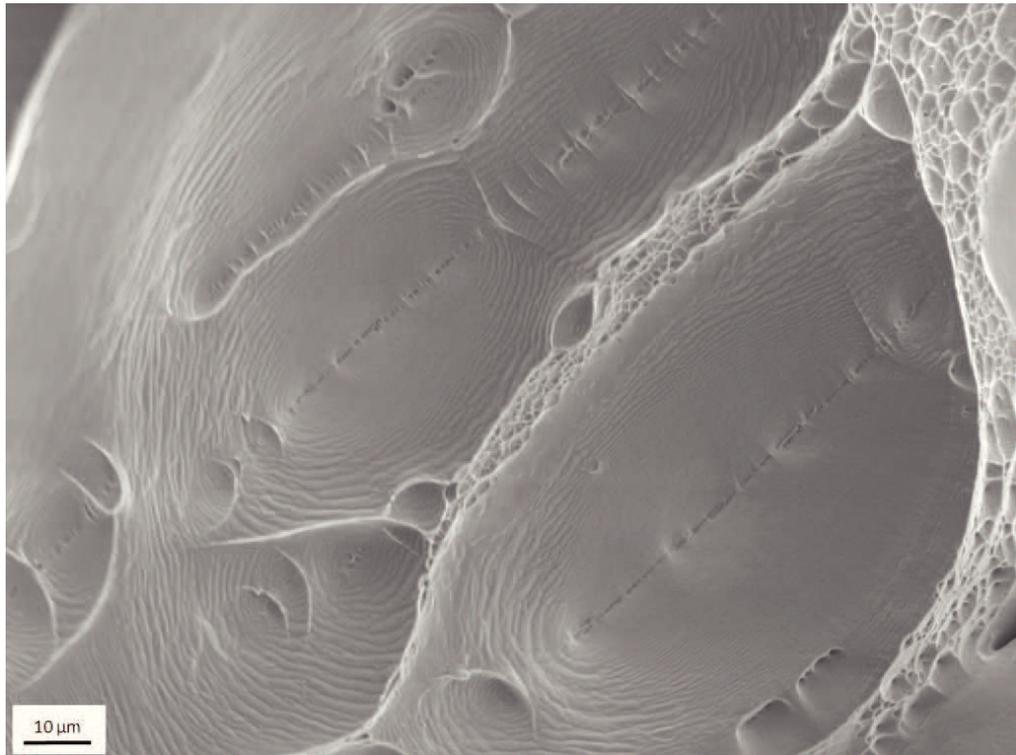


Abb. 3.18.: Ti45Nb axial: makroskopische Wabenstruktur

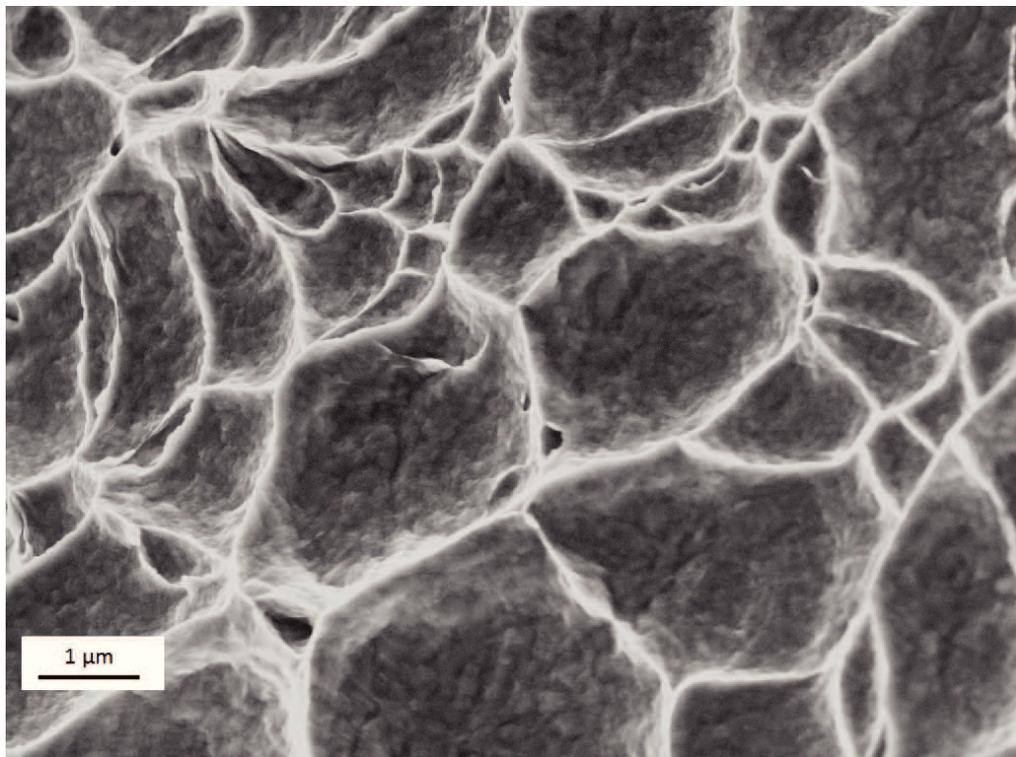


Abb. 3.19.: Ti45Nb axial: Detailaufnahme der Wabenstruktur

Auch die Zugproben in tangentialer Orientierung (Abb. 3.20 bis Abb. 3.22) zeigten eine deutliche Einschnürung. Die gesamte Bruchoberfläche zeigt eine einheitliche Wabenstruktur mit Dimples zwischen 1 μm und 20 μm . In Abb. 3.22 kann man wiederum eine Rauigkeit in den Dimples erkennen. Auch hier lässt sich vermuten, dass die einzelnen Körner der SPD-Strukturen sichtbar sind.

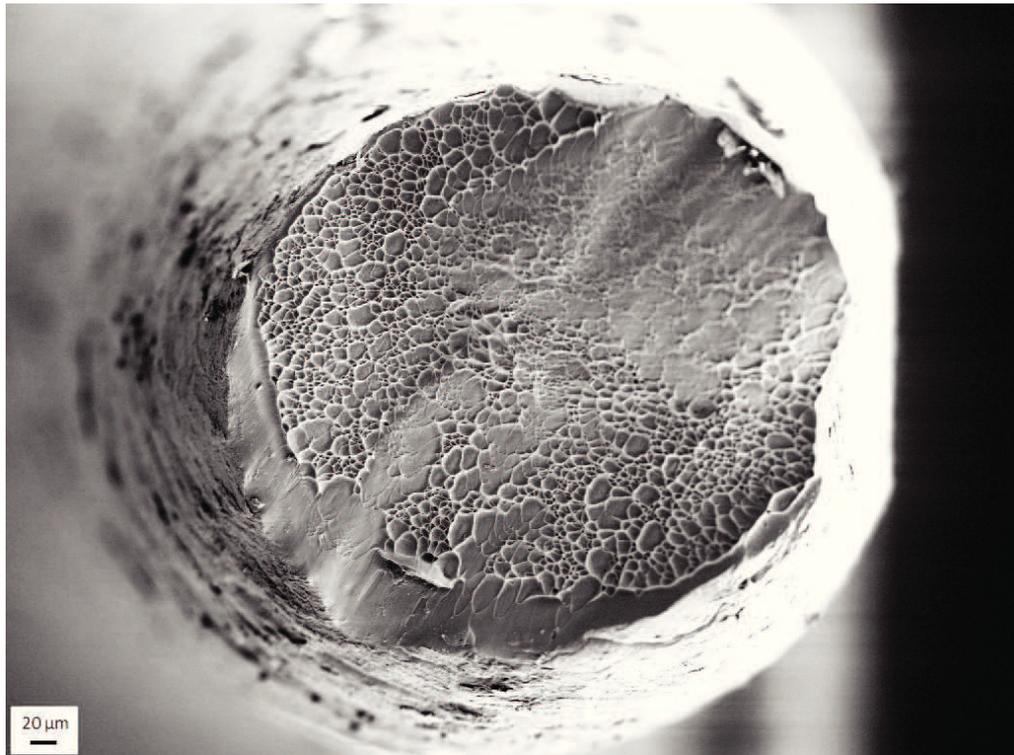


Abb. 3.20.: Ti45Nb tangential: Übersichtsaufnahme

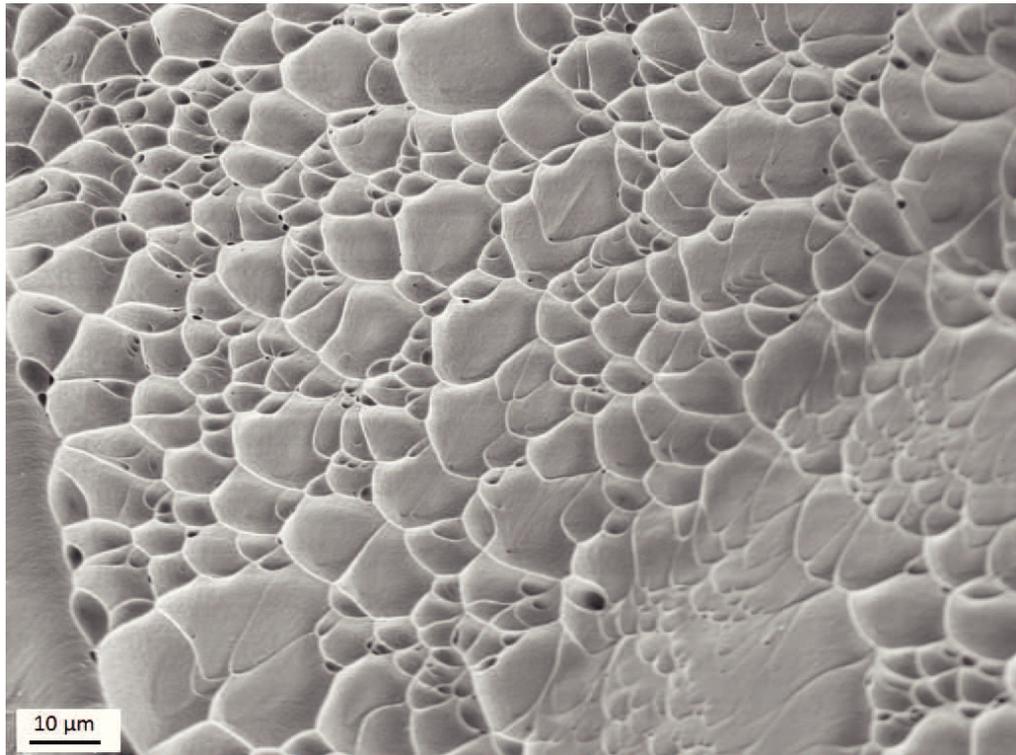


Abb. 3.21.: Ti45Nb tangential: Übersichtsaufnahme eines Dimplefeldes

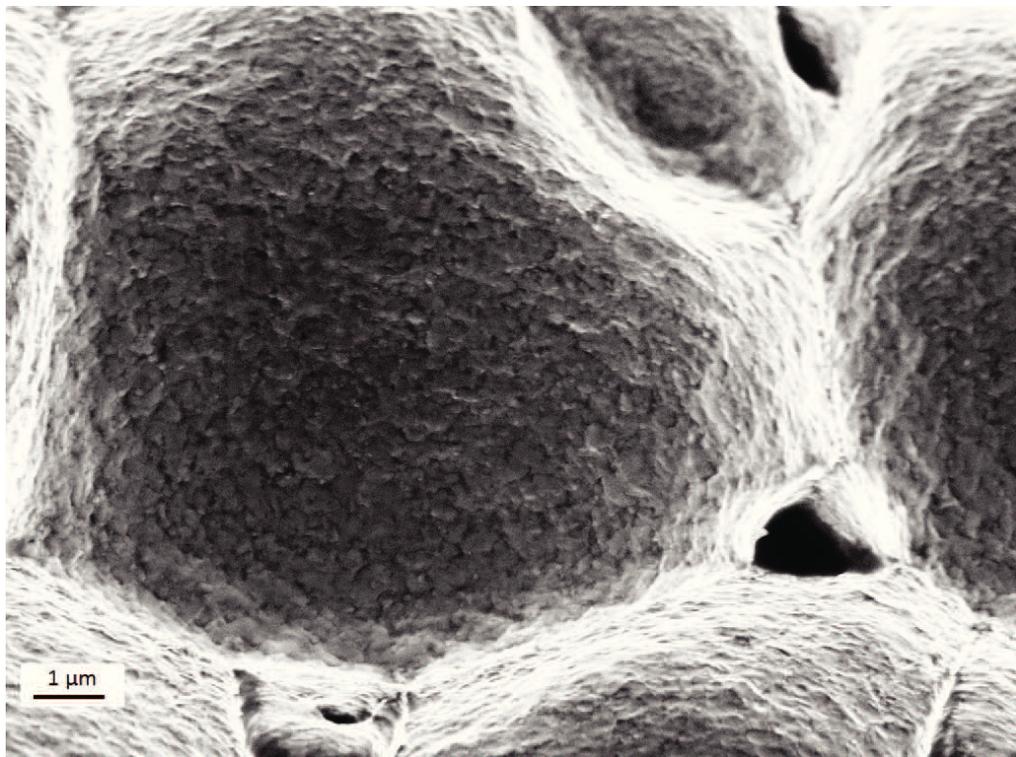


Abb. 3.22.: Ti45Nb tangential: Detailaufnahme eines Dimples

Im Gegensatz zur Ti45Nb-Legierung zeigen die Ti13Zr13Nb-Zugproben keine Einschnürung (Abb. 3.23 und Abb. 3.26). Sowohl die axial-, als auch die tangential-Orientierung, sind ohne merkliche makroskopische Verformung, sprich spröde, gebrochen. Die Bruchflächen zeigen einen mikroduktilen Bruch, mit einer Wabenstruktur über die gesamte Bruchfläche (Abb. 3.24 und Abb. 3.27). Die Größe der Dimples beträgt bis zu zehn Mikrometer. In Abb. 3.25 und Abb. 3.28 kann innerhalb der Dimples wiederum auf die einzelnen Körner geschlossen werden.

Speziell bei der axial-Orientierung führte die mikroskopisch plastische Verformung zur Bildung tiefer Dimplestrukturen, wobei die Stege zwischen den Hohlräumen beim Bruch nur mehr aus wenigen Körnern bestehen. Diese Körner sind in Abb. 3.25 an den Rändern der Dimples gut zu erkennen.

Vom fraktographischen Standpunkt ist es sehr verwunderlich, dass in allen Fällen Wabenstrukturen zu finden sind, ohne wirklich Initiationspunkte für die Porenbildung zu finden. Klassischerweise initiieren Poren an Inhomogenitäten, wie zum Beispiel an nichtmetallischen Einschlüssen, welche hier so gut wie nicht vorhanden zu sein scheinen. Daher werden wahrscheinlich die Korngrenzen selbst, und hier speziell Tripelpunkte, als Ausgangspunkte der Porenbildung zum Tragen kommen. Diese Vermutung deckt sich auch mit der Beobachtung, dass einzelne Körner in den Dimples zu finden sind. Somit kann man feststellen, dass obwohl der klassische duktile Bruch als transkristalliner Bruch angesehen wird, hier lokal interkristalliner Bruch innerhalb der Poren vorliegt.

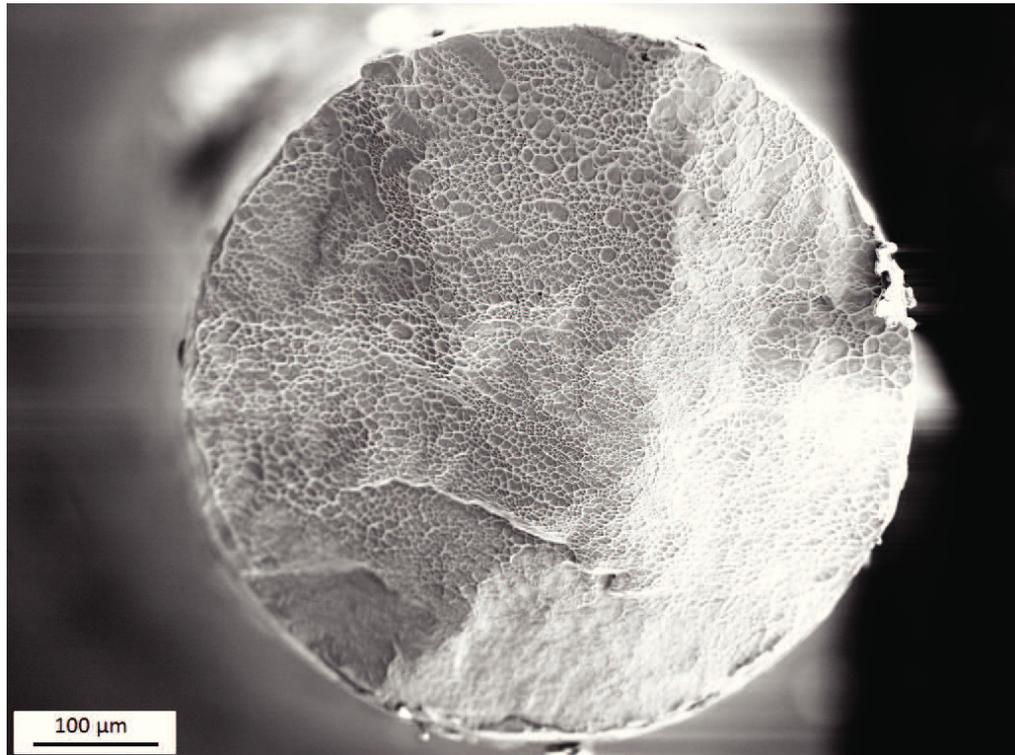


Abb. 3.23.: Ti13Zr13Nb axial: Übersichtsaufnahme

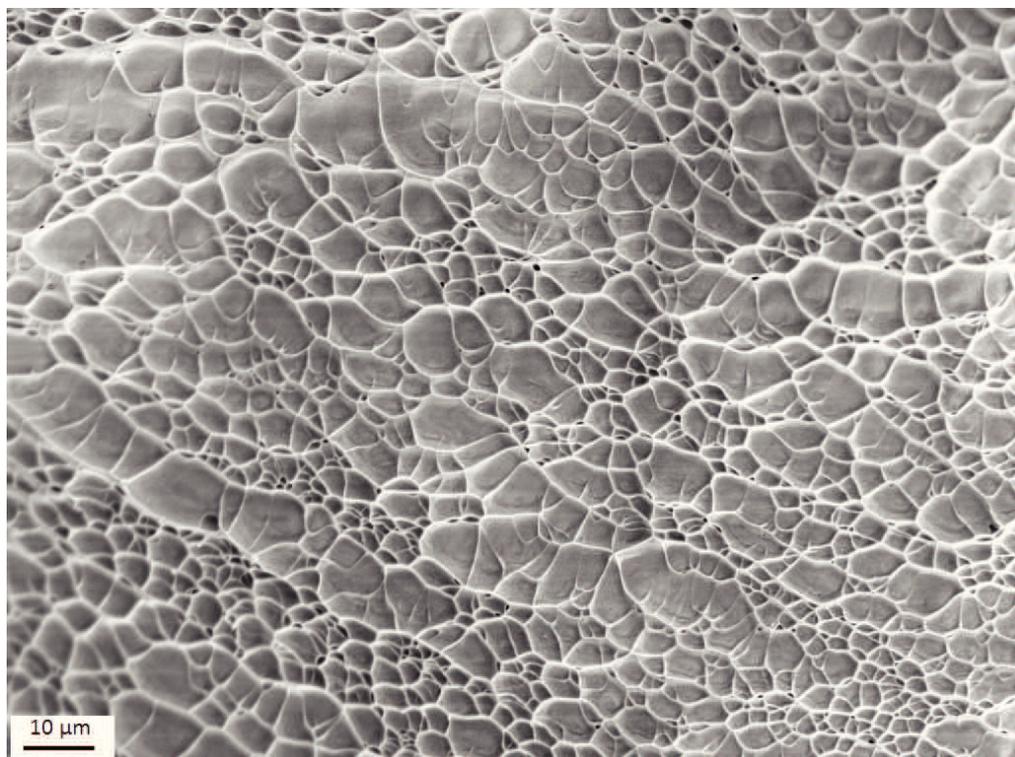


Abb. 3.24.: Ti13Zr13Nb axial: Übersichtsaufnahme eines Dimplefeldes

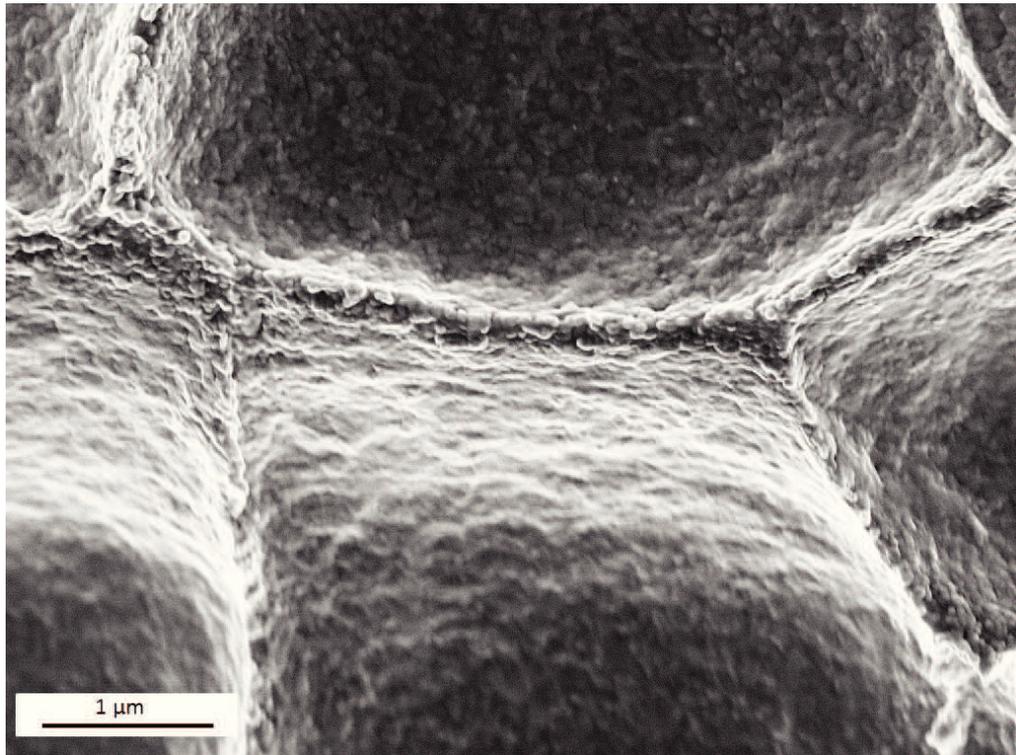


Abb. 3.25.: Ti13Zr13Nb axial: Ausgezogener Steg zwischen zwei Einzeldimples

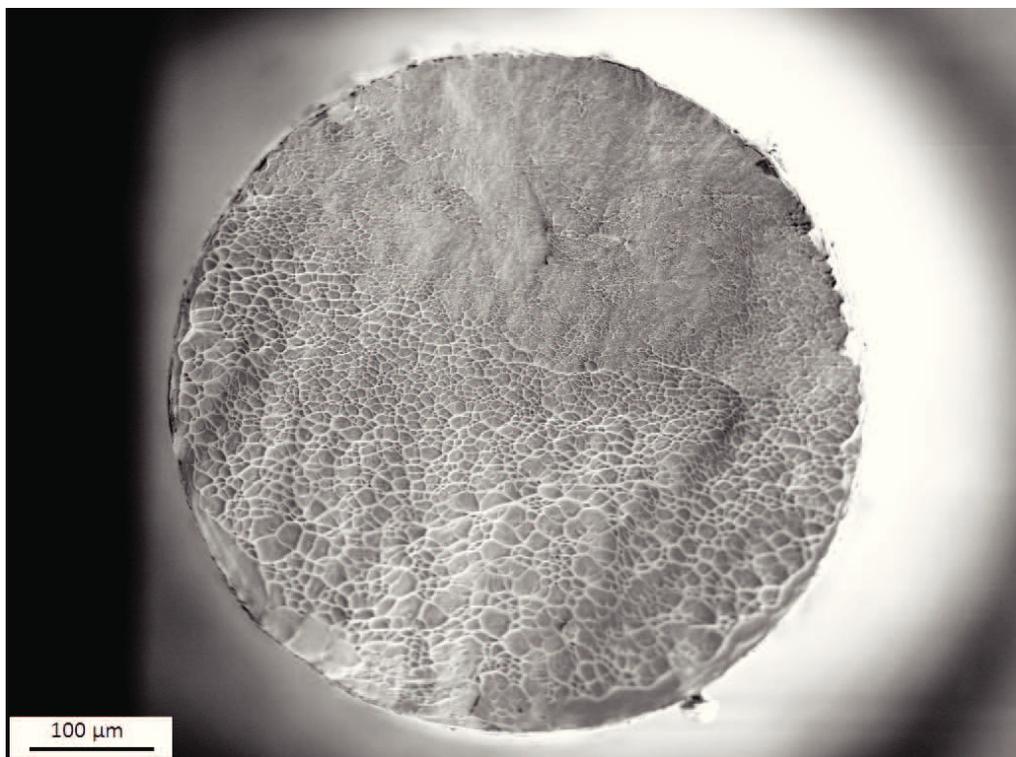


Abb. 3.26.: Ti13Zr13Nb tangential: Übersichtsaufnahme

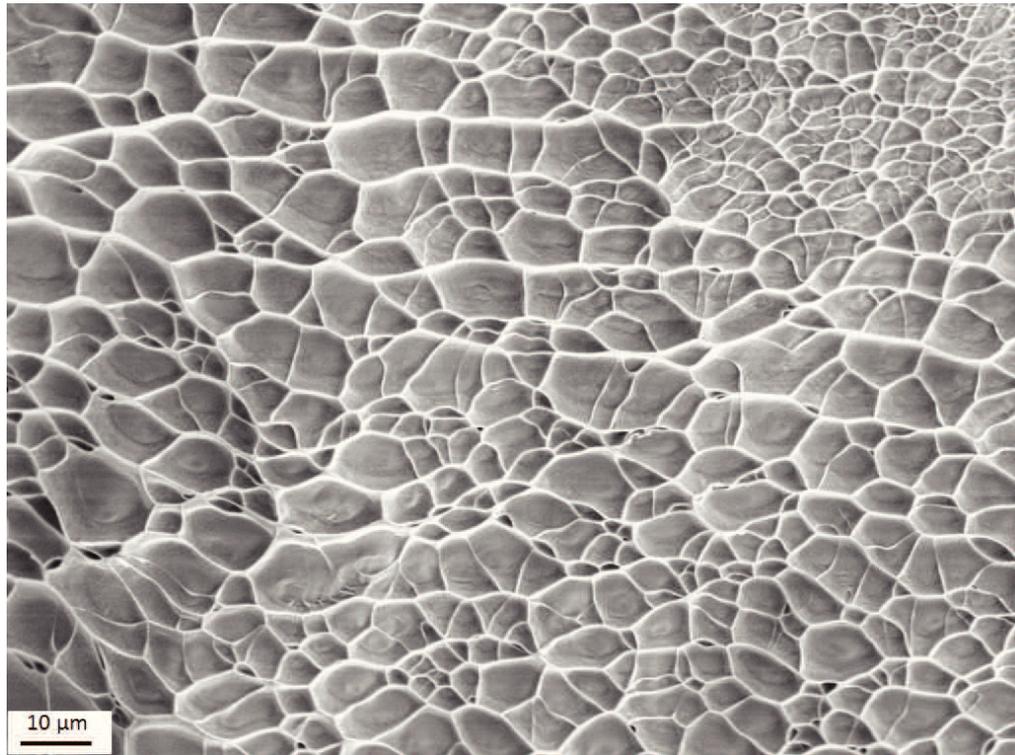


Abb. 3.27.: Ti₁₃Zr₁₃Nb tangential: Übersichtsaufnahme eines Dimplefeldes

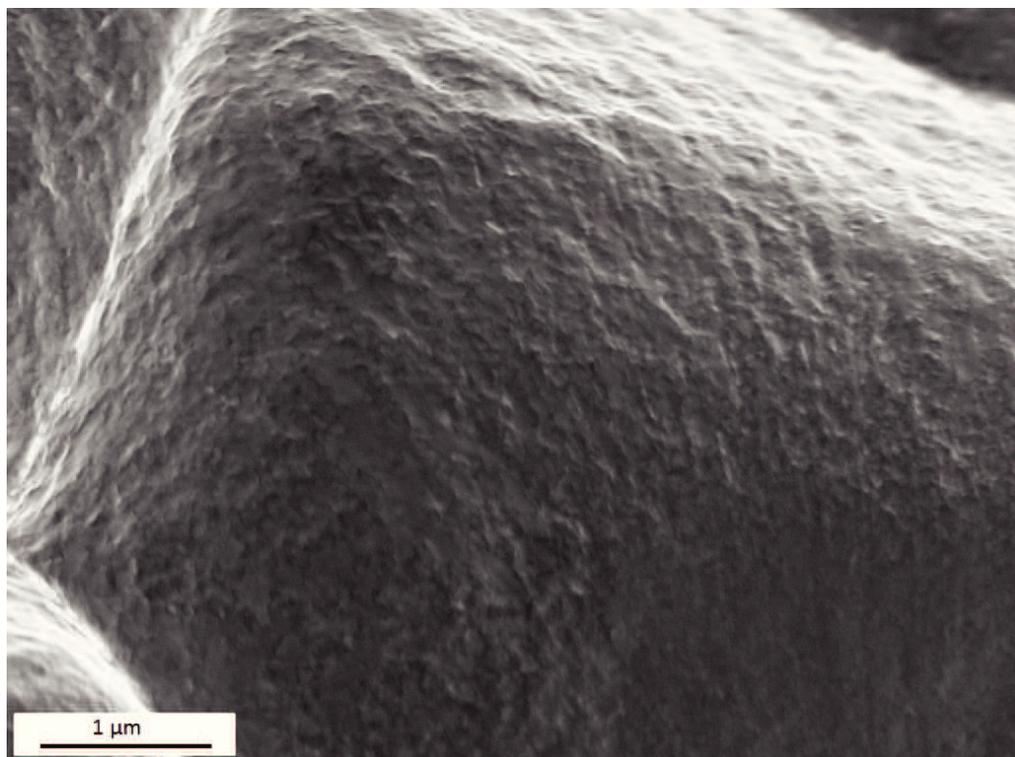


Abb. 3.28.: Ti₁₃Zr₁₃Nb tangential: Rauigkeit in einem Dimple

3.5. Bruchzähigkeitsmessung

Die Kraft-Verschiebungs-Diagramme der durchgeführten Bruchzähigkeitsversuche für beide Probenorientierungen sind in Abb. 3.29 dargestellt.

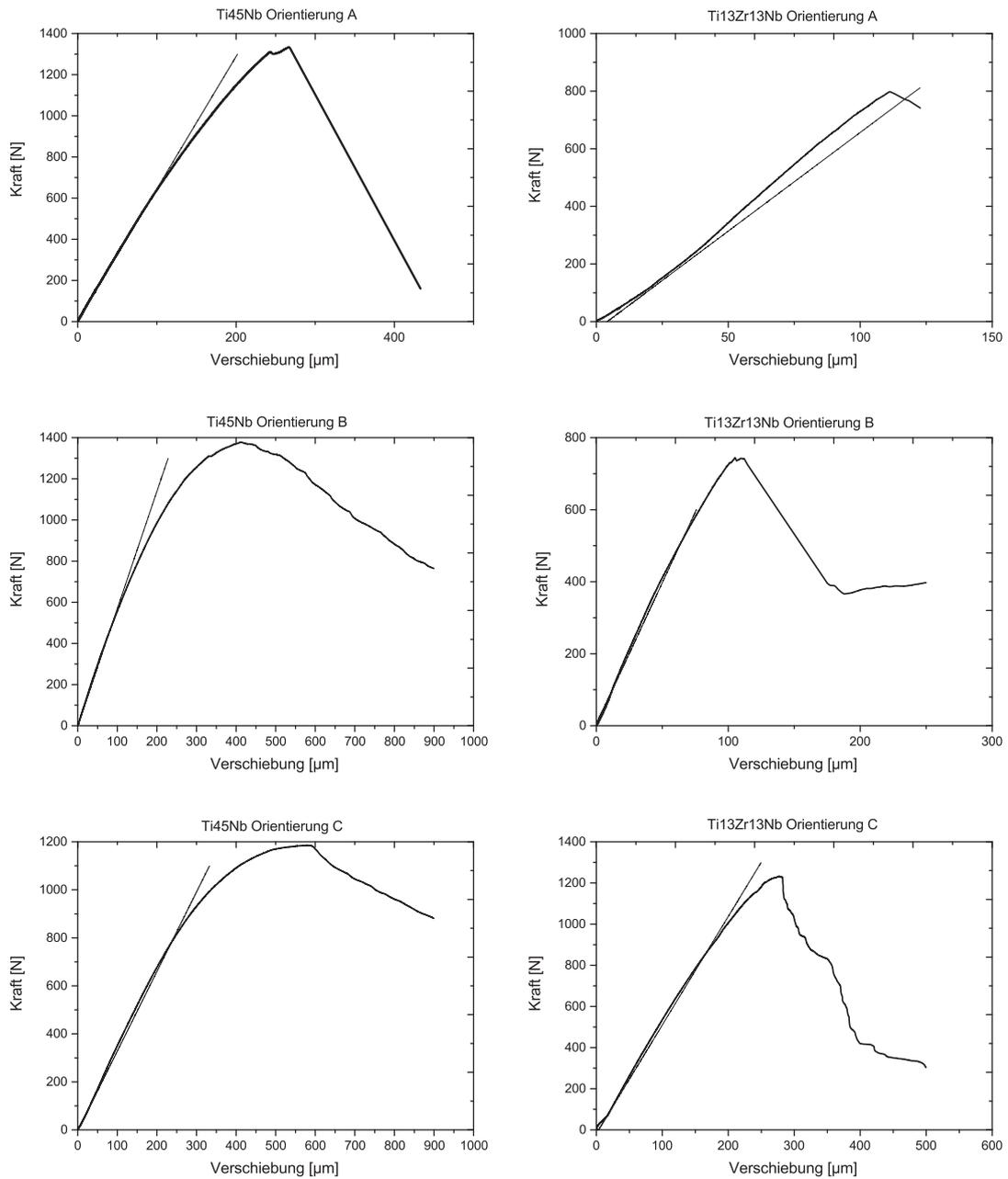


Abb. 3.29.: Kraft-Verschiebungs-Diagramme der Bruchzähigkeitsversuche für die einzelnen Legierungen

Zur Bestimmung von F_5 wurde zuerst eine Gerade an den linearen Bereich der Kurve angelegt. Danach wurde eine zweite Gerade mit 95 % der Steigung durch den Schnittpunkt der Ausgangsgeraden mit der Abszisse gelegt. Der so erhaltene Schnittpunkt mit der Kurve wird als F_5 bezeichnet.

Laut ASTM E 399 werden drei Fälle zur Bestimmung von F_Q unterschieden. Diese sind in Abb. 3.30 dargestellt. Bis auf Ti13Zr13Nb Orientierung A, weisen alle Proben ein Verhalten wie in Fall b der Abbildung auf, daher gilt $F_Q = F_5$. Dadurch hängt die Berechnung der Bruchzähigkeit stark von der Bestimmung der Geraden im elastischen Bereich ab. Änderungen der Steigung dieser Geraden wirken sich auf F_Q und somit auf die Bruchzähigkeit aus. Für Ti13Zr13Nb Orientierung A kann die maximal auftretende Kraft als F_Q verwendet werden [26].

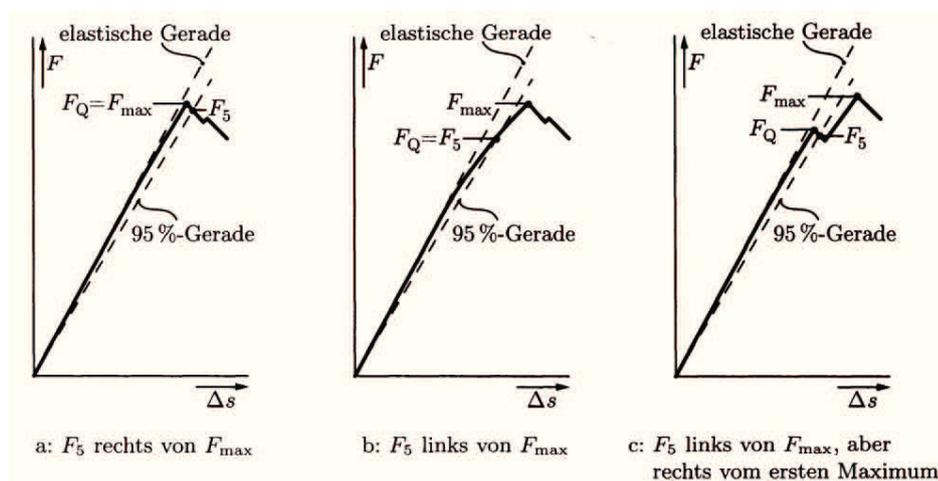


Abb. 3.30.: Prinzipielle Kraft-Verschiebungs-Kurven zur Bestimmung von F_Q [27]

Für einen gültigen Versuch darf das Verhältnis F_{max} / F_Q den Wert 1,1 nicht übersteigen [26]. Diese Bedingung ist nur für Ti13Zr13Nb Orientierung A gegeben. Bei allen anderen Proben hat vor dem Versagen eine nicht vernachlässigbare Nicht-Linearität stattgefunden. Diese kann ihren Ursprung sowohl in einer unterkritischen Rissverlängerung, als auch in der plastischen Verformung haben. Bei der Berechnung der Bruchzähigkeit unter Annahme von linear-elastischem Werkstoffverhalten kann kein eindeutiger Wert ermittelt werden, und die berechneten Werte dienen vorrangig als Abschätzung.

Eine weitere Bedingung für die Gültigkeit des Versuchs ist [26]:

$$a, B, (W - a) \geq 2,5 \cdot \left(\frac{K_Q}{R_{p0,2}}\right)^2 \quad (3.2)$$

Dieses Kriterium wird bei Ti45Nb Orientierung A, und bei Ti13Zr13Nb für die Orientierungen A und C nicht erfüllt. Für diese Proben darf nicht von einem ebenen Dehnungszustand im Probeninneren ausgegangen werden, und die plastische Zone an der Rissspitze kann nicht als klein gegenüber der Probendicke angesehen werden. Für gültige linear-elastische Bruchzähigkeitsversuche wären größere Proben notwendig, diese konnten, aufgrund der Einschränkung durch die Abmessungen der HPT-verformten Scheiben, nicht gefertigt werden.

Für die Abschätzung der Bruchzähigkeit wurde sowohl mit F_Q , als auch mit F_{max} gerechnet. Die Berechnung von K_{max} ergibt höhere Werte, da ein größerer Anteil an plastischer Verformung mitberücksichtigt wird. Da die verschiedenen Gültigkeitskriterien bei den einzelnen Versuchen nicht, oder nur teilweise erfüllt wurden, sind die in Tabelle 3.4 zusammengefassten Werte für die Bruchzähigkeiten nicht als absolut gültig zu sehen, sondern dienen nur, wie bereits erwähnt, als Abschätzung. [28].

Tab. 3.4.: Berechnete Bruchzähigkeiten

Legierung	Orientierung	K_Q [$MPa\sqrt{m}$]	K_{max} [$MPa\sqrt{m}$]
Ti45Nb	A	42	64
	B	21	61
	C	25	58
Ti13Zr13Nb	A	37	37
	B	22	32
	C	41	59

Für eine weitere Bewertung der Bruchzähigkeiten wurde zusätzlich zur Auswertung der Kraft-Verschiebungs-Kurven die Stretchzonenweite ermittelt. Diese wurde durch Ausmessen aus den Bruchflächen im REM bestimmt. Dabei wurde die Stretchzone auf beiden Probenhälften jeweils in der Probenmitte gemessen, und anschließend gemittelt. In Abb. 3.31 ist exemplarisch die Auswertung der Ti45Nb CT-Probe in Orientierung A mit eingezeichnetem Ermüdungsanriss, der Stretchzone und dem Restbruch dargestellt. Für die A-Orientierung der Ti13Zr13Nb-Legierung konnte die Stretchzone nur auf einer Probenhälfte gemessen werden, da sie auf der anderen Hälfte nicht sichtbar war.

Eine Abschätzung der Bruchzähigkeit ist über folgenden Zusammenhang gegeben [29]:

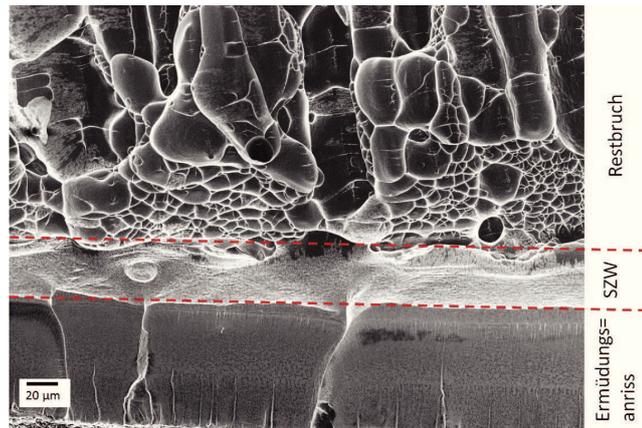


Abb. 3.31.: Ermüdungsanriss, Stretchzone und Restbruch der Ti45Nb CT-Probe Orientierung A

$$J_{szw} = 4 \cdot \sigma_{yt} \cdot SZW \quad (3.3)$$

Dabei entspricht σ_{yt} dem Mittelwert aus 0,2%-Dehngrenze und Festigkeit des jeweiligen Materials und SZW der Stretchzonenweite. Die gemessenen Werte für die Stretchzonen und die daraus berechneten J-Werte befinden sich in Tabelle 3.5.

Tab. 3.5.: Stretchzonenweite und J-Integral der Bruchzähigkeitsproben

Legierung	Orientierung	SZW [μm]	J [kJ/m^2]
Ti45Nb	A	45	167
	B	40	148
	C	100	371
Ti13Zr13Nb	A	15	65
	B	10	44
	C	20	87

3.5.1. Bruchflächenuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop

Nachstehend sind einige REM-Aufnahmen der Bruchflächen von den geprüften CT-Proben abgebildet.

Die Aufnahmen in Abb. 3.32 bis Abb. 3.34 zeigen die Bruchflächen der Ti45Nb-Legierung in Orientierung A. In den Überblicksaufnahmen Abb. 3.32 kann man jeweils am linken und rechten Probenrand Scherlippen erkennen. Im Gegensatz dazu sieht man im Probeninneren einen flachen Bruchbereich aufgrund des ebenen Dehnungszustandes. Aufgrund der Bruchflächencharakteristik ist in diesem die gemessene Bruchzähigkeit K_Q von der Probendicke abhängig, und kann nicht als Materialkennwert herangezogen werden [30].

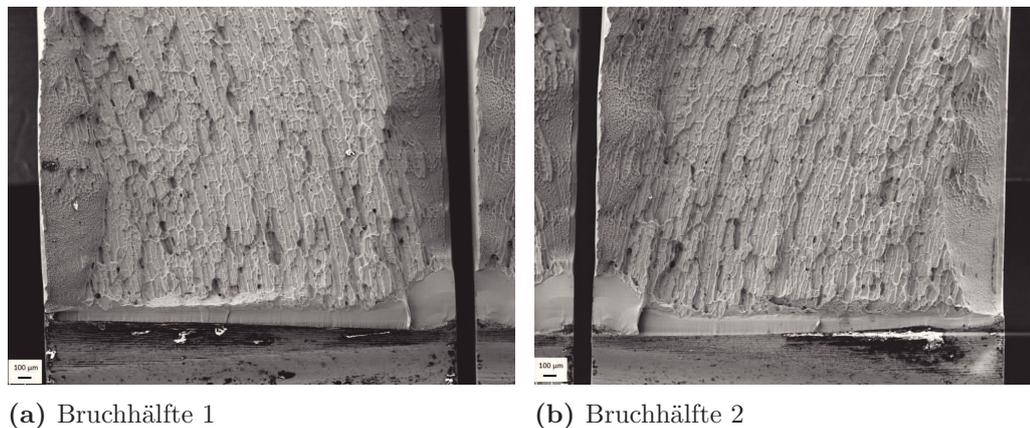


Abb. 3.32.: Ti45Nb A: Übersichtsaufnahmen

Die Dimples, in Abb. 3.33, zeigen eine ausgeprägte Orientierung und eine ungewöhnlich langgestreckte Morphologie. Diese Form ist zu einem gewissen Teil auf die typisch langgestreckte Mikrostruktur, induziert durch die Scherverformung beim HPT-Verfahren, zurückzuführen. Jedoch ist zu beachten, dass ähnlich wie schon bei der Fraktographie der Zugversuche gezeigt, ein solcher Dimple aus sehr vielen Einzelkörnern aufgebaut ist. Die langgestreckte Dimpleform bedeutet im Bezug auf das Wachstum, dass diese schneller oder bevorzugt in Scherrichtung wachsen. Dies weist darauf hin, dass eine gewisse plastische Anisotropie vorhanden sein muss. Diese konnte jedoch im Zugversuch nur als sehr schwach ausgeprägt nachgewiesen werden. In Abb. 3.34 sieht man den Einschnitt durch die Rasierklinge ganz unten, darauf folgend den Ermüdungsanriss, die Stretchzone und darüber den Restbruch. Dieser Stretchzone schließt ein

Dimplefeld an, dass aus mehr oder weniger gleichachsigen Dimples besteht. Dieser Unterschied lässt darauf schließen, dass sie während des Rissabstumpfungsprozesses in den Hauptachsenrichtungen unterschiedlich schnell wachsen, und das kritische COD bestimmen.

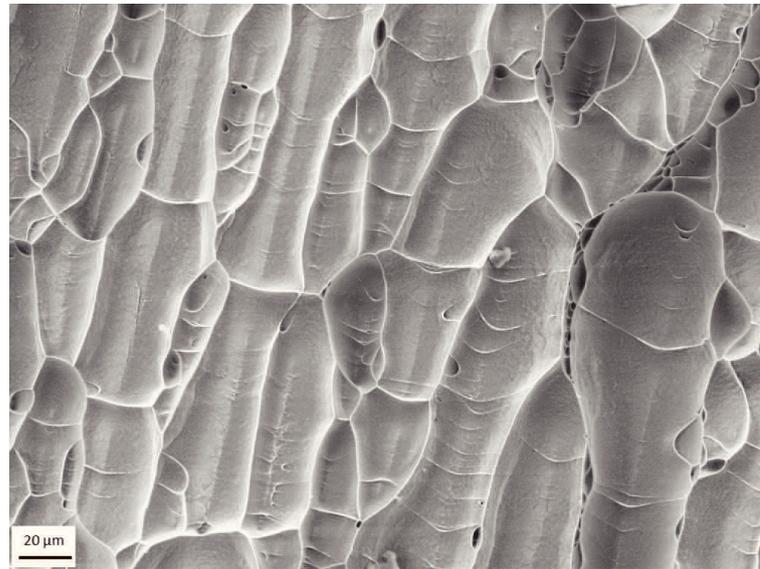


Abb. 3.33.: Ti45Nb A: gestreckte Strukturen der Bruchoberfläche

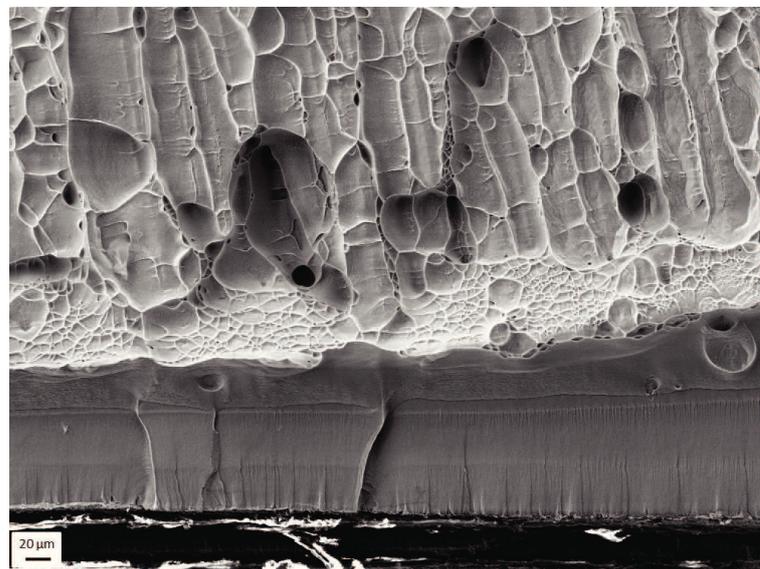


Abb. 3.34.: Ti45Nb A: Anriss und Stretch-Zone

In Abb. 3.35 bis Abb. 3.37 sind Bruchflächen der B-Orientierung der Ti45Nb-Legierung dargestellt. Auf der Übersichtsaufnahme kann man ebenfalls Scherlippen am Probenrand beobachten. Die darauffolgenden Detailaufnahmen zeigen eine stufenförmige Bruchoberfläche, sowie Ermüdungsanriss und Stretchzone. Die stufenförmige Struktur kommt wahrscheinlich durch die starke Ausrichtung und Streckung des Gefüges beim Hochverformen in Richtung der Scherbeanspruchung zustande. Auf den ersten Blick könnte man diese Strukturen durch eine ausgeprägte Anisotropie der Bruchzähigkeit in den unterschiedlichen Richtungen erklären. Die K- bzw. SZW-Auswertung kann dies jedoch nicht bestätigen. Für Orientierung B wird eigentlich eine niedrigere Bruchzähigkeit gemessen (vgl.: Tabelle 3.5 und Tabelle 3.4). Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Riss aus Mode-I-Richtung abgelenkt wird, und die Treppenstruktur bildet. Somit wird die wirkliche lokale Mode-I-Bruchzähigkeit unterschätzt. Die Bruchzähigkeit normal auf diese gerichteten Strukturen soll daher größer als parallel zu deren Ausrichtung sein, und dadurch weicht das Risswachstum immer wieder von der Beanspruchungsrichtung ab.



Abb. 3.35.: Ti45Nb B: Übersichtsaufnahme



Abb. 3.36.: Ti45Nb B: Überblick über Anriss, Stretch-Zone und stufenförmige Bruchstruktur



Abb. 3.37.: Ti45Nb B: Detailaufnahme von Anriss und Stretch-Zone

Orientierung C der Ti45Nb-Legierung (Abb. 3.38 - Abb. 3.40) zeigt neben den Scherlippen eine starke Einschnürung der Probe. In Abb. 3.39 kann man die Stretchzone erkennen, welche bei dieser Probe über 100 μm groß ist. Die Dimples zeigen, im Vergleich zur Orientierung A, keine Ausrichtung und in den meisten können keine Hohlraum initiiierenden Einschlüsse gefunden werden.

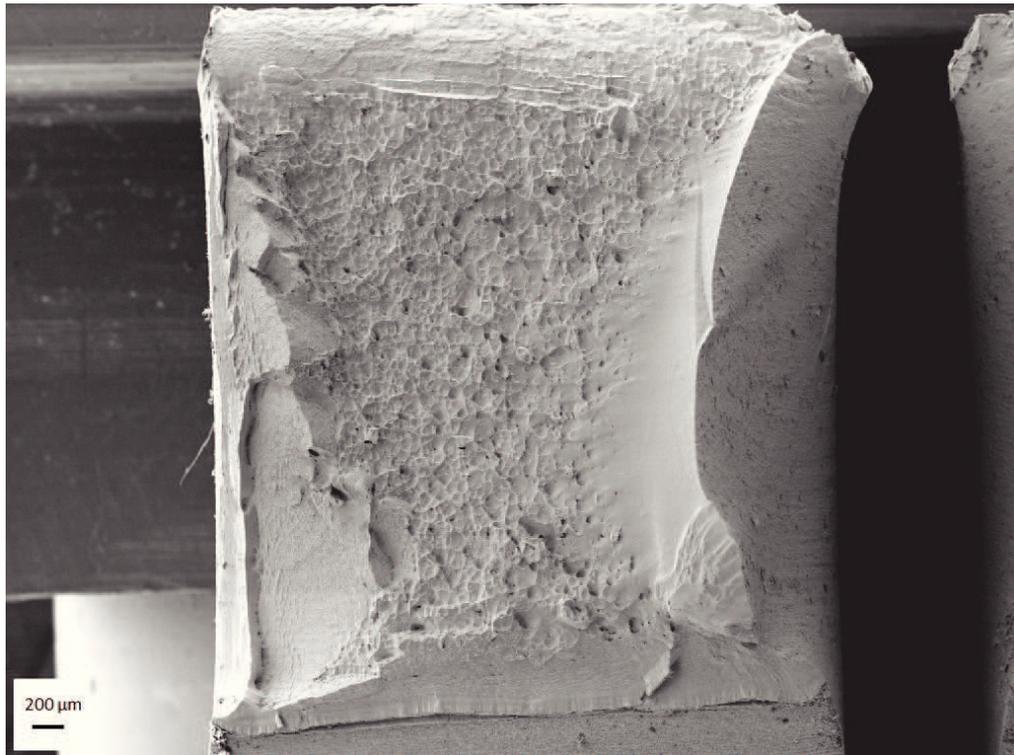


Abb. 3.38.: Ti45Nb C: Übersichtsaufnahme

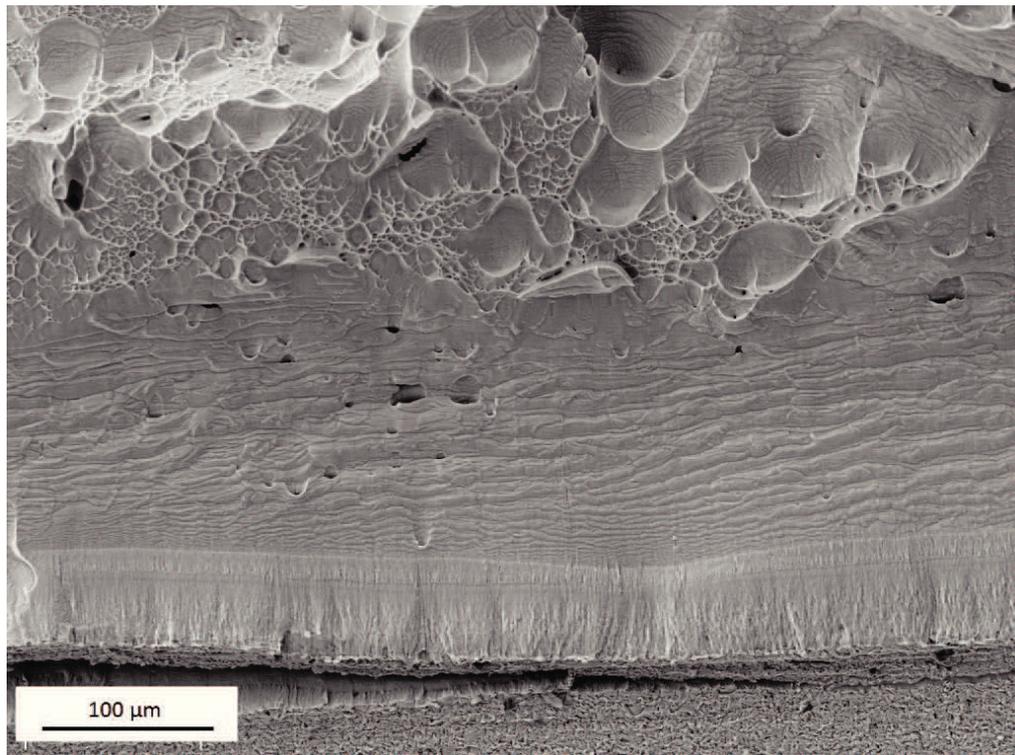


Abb. 3.39.: Ti45Nb C: Anriss und Stretch-Zone

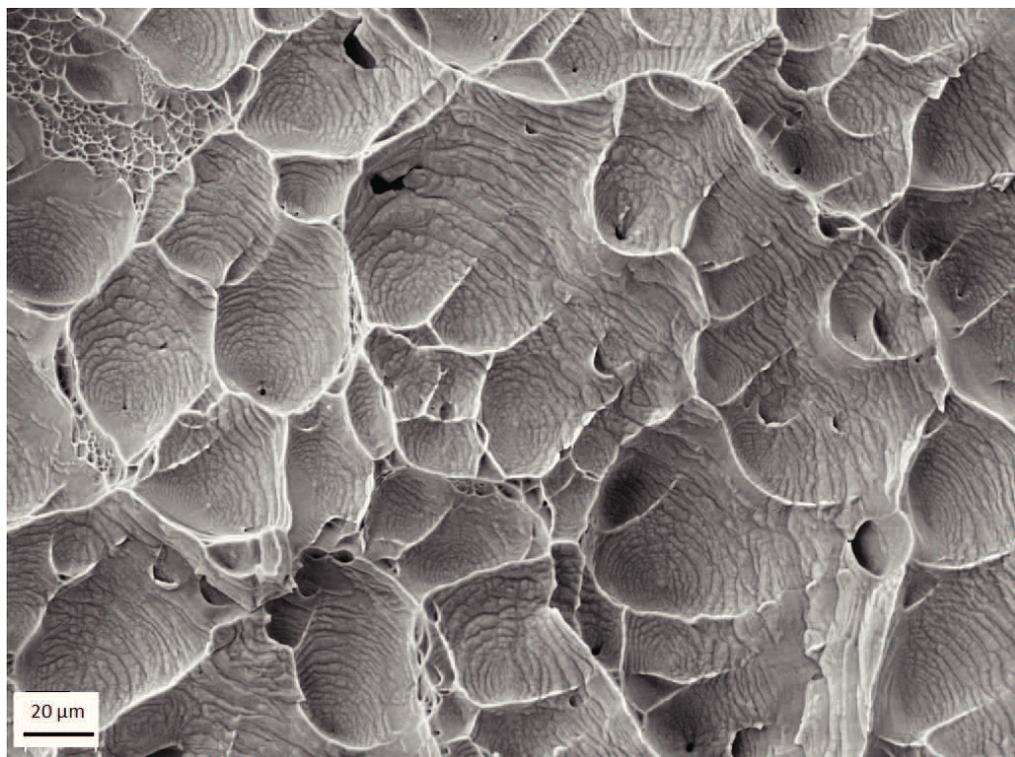


Abb. 3.40.: Ti45Nb C: wabenförmige Bruchstruktur

In der Übersichtsaufnahme der Ti13Zr13Nb-Legierung Orientierung A (Abb. 3.41) und in Abb. 3.43 kann man den an der linken Seite sehr weit fortgeschrittenen Ermüdungsanriss erkennen. Eine Detailaufnahme der Bruchfläche des Restbruchs findet man in Abb. 3.42. Im Gegensatz zur hoch Niob-hältigen Legierung ist die Stretchzone viel schwächer ausgeprägt. Trotzdem ist noch eine Wabenstruktur erkennbar. Diese scheint aber sehr flach und seicht zu sein was, wie auch aus den Abschätzungen hervorgeht, einer niedrigen Bruchzähigkeit entspricht.



Abb. 3.41.: Ti13Zr13Nb A: Übersichtsaufnahme

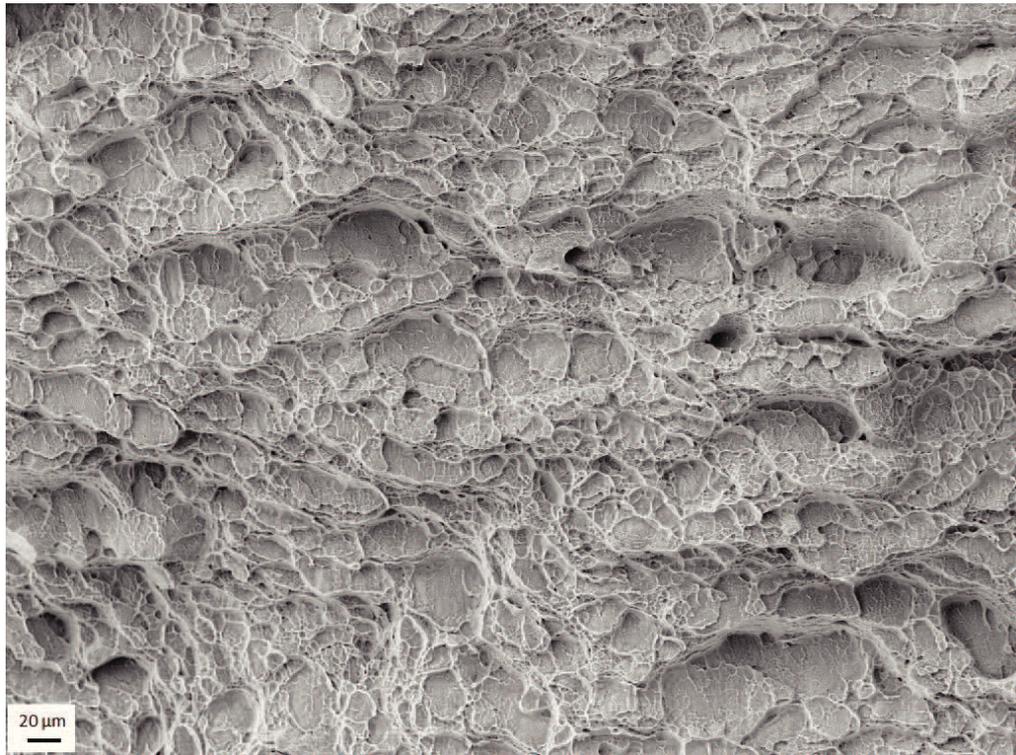


Abb. 3.42.: Ti₁₃Zr₁₃Nb A: Detailaufnahme der Bruchfläche

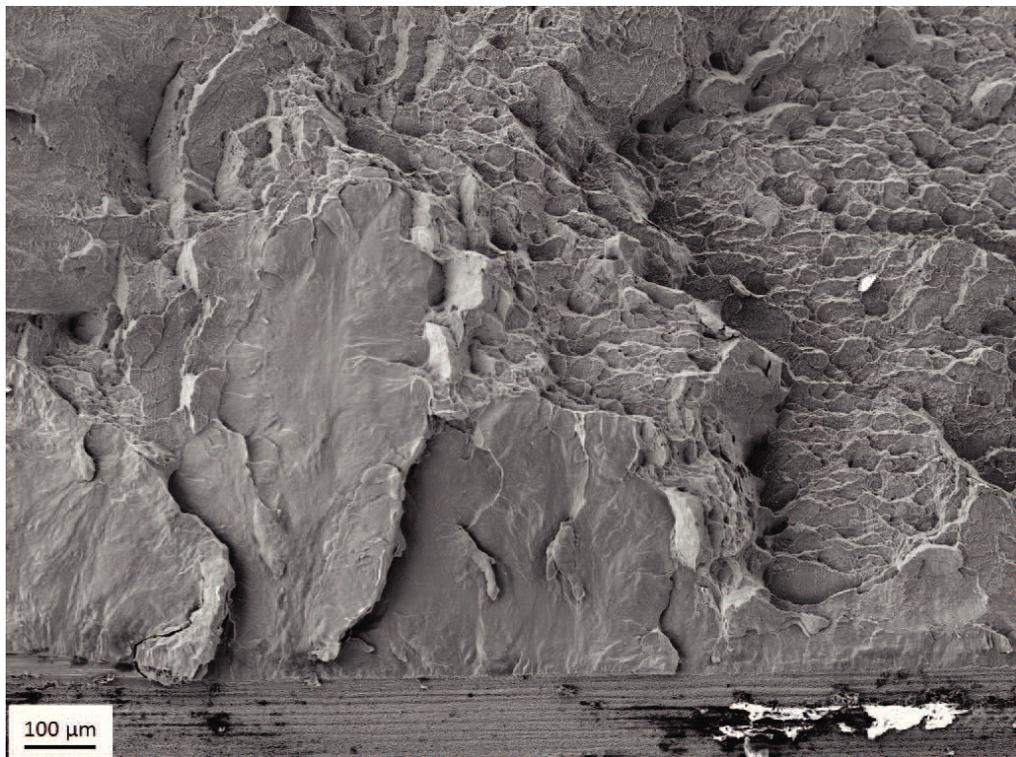


Abb. 3.43.: Ti₁₃Zr₁₃Nb A: Anriss und Stretch-Zone

Orientierung B der Ti₁₃Zr₁₃Nb-Legierung (Abb. 3.44 - Abb. 3.46) zeigt, aus den selben Gründen wie bei Ti₄₅Nb, eine stufenförmige Struktur der Bruchoberfläche. Die Scherlippen am Probenrand sind im Vergleich zum Ti₄₅Nb weniger stark ausgeprägt. In Abb. 3.45 kann man wiederum den Rasierklingeneinschnitt, den Ermüdungsanriss und den Restbruch erkennen. Die Stretchzone ist bei dieser Probe nur zehn Mikrometer breit, und kann deshalb in dieser Abbildung nicht ausgemacht werden.



Abb. 3.44.: Ti₁₃Zr₁₃Nb B: Übersichtsaufnahme 1



Abb. 3.45.: Ti13Zr13Nb B: Anriss und Restbruch



Abb. 3.46.: Ti13Zr13Nb B: stufenförmige Bruchstruktur

Abb. 3.47 bis Abb. 3.49 zeigen die Bruchflächen der Ti₁₃Zr₁₃Nb C-Orientierung. In Abb. 3.48 kann man den Ermüdungsanriss und die Stretchzone erkennen. In Abb. 3.49 ist eine Detailaufnahme des Restbruches dargestellt. Von der Morphologie ähnelt sie sehr stark der Orientierung A, daher kommt man bei der Abschätzung der Bruchzähigkeit auch auf ähnliche Werte.



Abb. 3.47.: Ti₁₃Zr₁₃Nb C: Übersichtsaufnahme

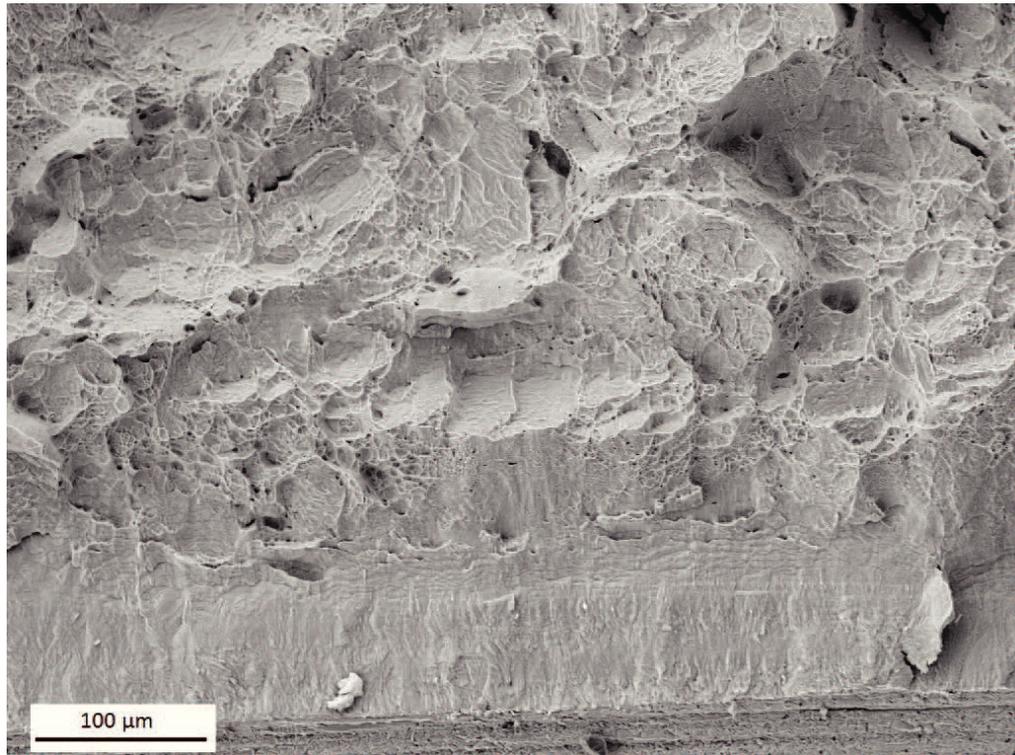


Abb. 3.48.: Ti13Zr13Nb C: Anriss und Stretch-Zone

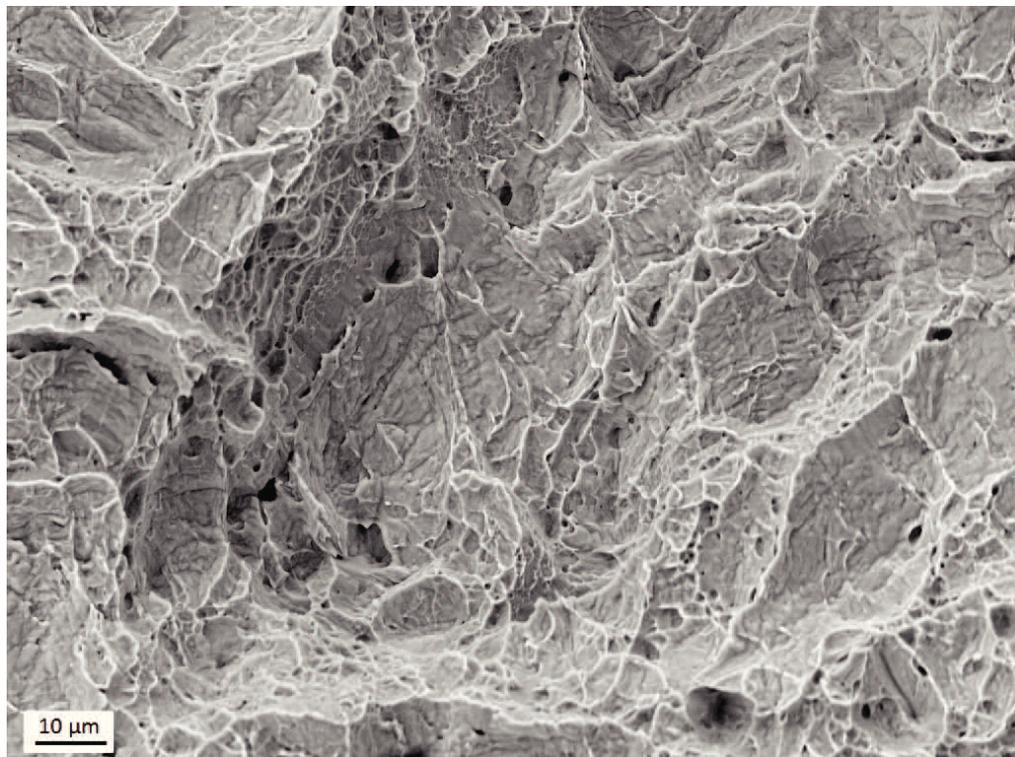


Abb. 3.49.: Ti13Zr13Nb C: Detailaufnahme der Bruchstruktur

Kapitel 4.

Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen an den beiden Titanlegierungen befassten sich mit der Mikrostrukturentwicklung infolge einer Hochverformung, und den Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Die wichtigsten Ergebnisse sind in den folgenden Punkten kurz zusammengefasst:

- Durch die Hochverformung mittels dem HPT-Verfahren wurde bei beiden Legierungen eine beträchtliche Kornfeinung hinunter in den ultrafeinkörnigen Bereich der Mikrostruktur, verbunden mit einer deutlichen Kornstreckung erreicht. Dabei stellte sich bei beiden Legierungen eine Sättigungsstruktur ein, die man in Form eines Härteplateaus bei den Härtemessungen erkennen konnte. Während bei der Ti45Nb-Legierung diese Sättigungsstruktur über einen großen Probenbereich homogen erreicht wurde, lokalisierte die Verformung bei der Ti13Zr13Nb-Legierung stark, und die Verfestigung fand vermehrt in einem linsenförmigen Bereich im Probeninneren statt.
- Die Auswertung der Phasenzusammensetzung mittels TEM ergab beim Ti45Nb eine reine β -Phase nach der Verformung. Die Auswertung beim Ti13Zr13Nb gestaltete sich als schwierig, es ließ sich allerdings auf die Bildung einer zusätzlichen ω -Phase schließen.
- Beim Nanoindentieren konnte der, bereits bei den Mikrohärtmessungen beobachtete Härteanstieg, bestätigt werden. Gleichzeitig wurde mit Hilfe dieser Methode die Auswirkung der Hochverformung auf den E-Modul abgeschätzt. Während bei der hoch Niob-hältigen Legierung keine signifikante Änderung messbar war, stieg der reduzierte E-Modul beim Ti13Zr13Nb deutlich an, was wahrscheinlich auf die Bildung einer ω -Phase zurückzuführen ist.

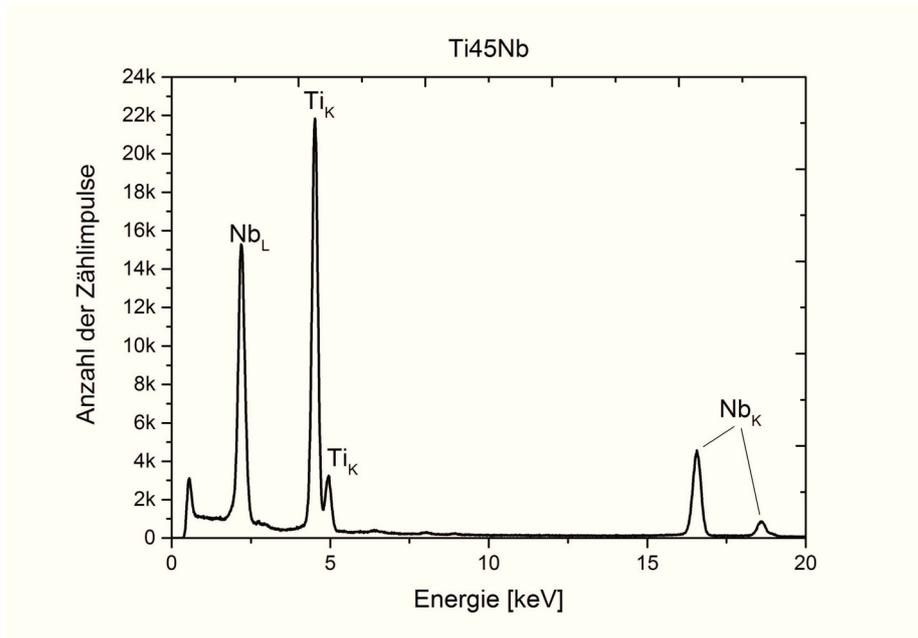
- In den Zugversuchen zeigte sich bei beiden Legierungen ein deutlicher Anstieg bezüglich der Festigkeitseigenschaften. Die Ti45Nb-Legierung erreichte in tangential-Orientierung eine höhere Festigkeit als in axial-Orientierung. Beim Ti13Zr13Nb war diese Anisotropie weniger stark ausgeprägt. Die Duktilität im Zugversuch der beiden Werkstoffe nahm stark ab. Ti45Nb zeigte sich mit sieben Prozent Bruchdehnung noch deutlich duktil, während beim Ti13Zr13Nb fast keine plastische Verformung mehr beobachtet werden konnte. Bezogen auf die maximal erreichbaren Dehnungen war in der Ti45Nb-Legierung keine ausgeprägte Anisotropie zu erkennen. Ti13Zr13Nb wies hier eine stärkere Anisotropie auf, wobei in absoluten Werten gesehen die erreichte Dehnung sehr gering war.
- Die Bruchzähigkeitsuntersuchungen deuten darauf hin, dass Ti45Nb insgesamt eine höhere Bruchzähigkeit als die Ti13Zr13Nb-Legierung aufweist. Mit Hinblick auf die Festigkeitssteigerung kann man von äußerst schadenstoleranten Werkstoffen sprechen.

Die Untersuchungen haben ein beachtliches Potential der Hochverformung im Bereich der Implantatwerkstoffe aufgezeigt. Durch die Erhöhung der Festigkeit könnten zum Beispiel die notwendigen Durchmesser von Implantaten stark verringert werden, dies würde die Invasivität von operativen Eingriffen herabsetzen. Die hochverformte Ti45Nb-Legierung scheint als nanostrukturierter Implantatwerkstoff generell besser als die Ti13Zr13Nb-Legierung geeignet zu sein. Vorteile der Niob-hältigeren Legierung sind die bessere Duktilität, der, im Zuge der Hochverformung nicht ansteigende E-Modul, und die vergleichsweise höhere Bruchzähigkeit.

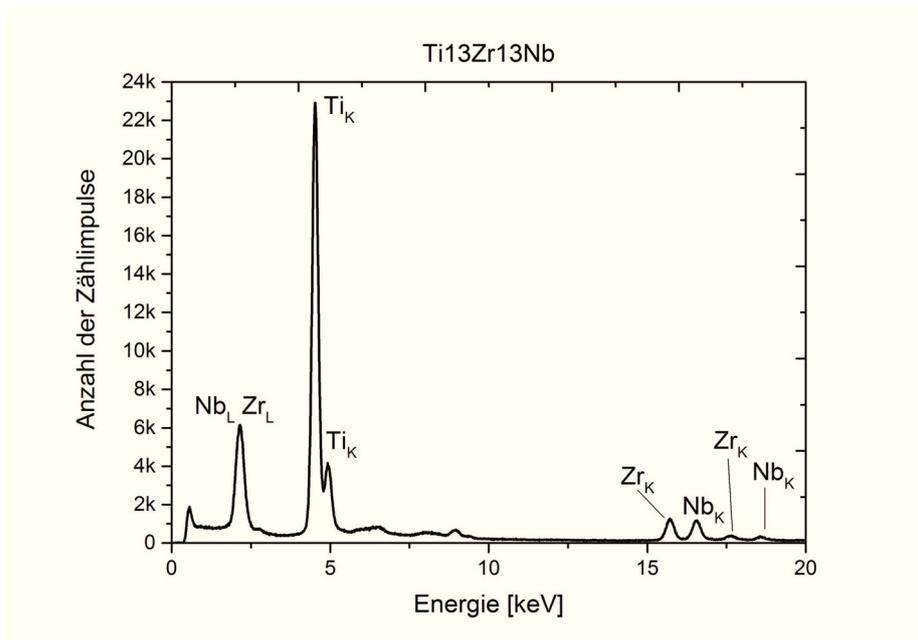
In weiterer Folge sollte, vor allem für die Ti13Zr13Nb-Legierung, ein Augenmerk auf die Entwicklung geeigneter Wärmebehandlungsstrategien zur Optimierung von Mikrostruktur und der resultierenden mechanischen Eigenschaften gelegt werden.

Anhang A.

EDX-Spektren



(a) EDX-Spektrum Ti45Nb



(b) EDX-Spektrum Ti13Zr13Nb

Abb. A.1.: EDX-Spektren der beiden Titanlegierungen

Anhang B.

Auswertung der Beugungsbilder

In Abb. B.1 sind die Beugungsbilder der beiden Titanlegierungen aus Abschnitt 3.1 dargestellt.

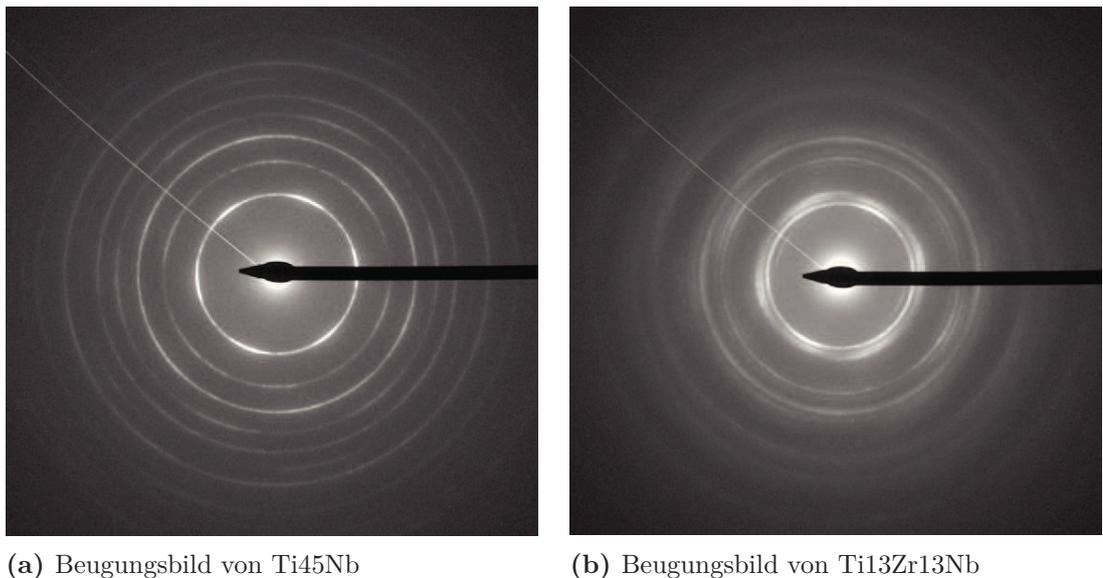


Abb. B.1.: Debye-Scherrer-Ringe im TEM

In Tabelle B.1 und Tabelle B.2 sind die Daten von der Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe zusammengefasst. Dabei wurden die einzelnen Ringe von Innen beginnend nummeriert. Die Ermittlung der Phasenzusammensetzung aus den Beugungsbildern wird im Folgenden kurz erläutert.

Der Zusammenhang zwischen dem Radius der Beugungsringe R , dem Netzebenenabstand d und der Kamerakonstante, welche sich wiederum aus dem Produkt der

Kameralänge L und der Wellenlänge der Elektronen λ zusammensetzt, ist durch Gleichung B.1 gegeben [31]:

$$R \cdot d = \lambda \cdot L \quad (\text{B.1})$$

Durch Ausmessen der Radien im Beugungsbild, können, bei bekannter Kamerakonstante, die Netzebenenabstände d berechnet werden. Daraus kann man in weiterer Folge die Gitterkonstanten a ermitteln, zum Beispiel mit Gleichung B.2 für den kubischen Fall. Aus den Gitterkonstanten kann man wiederum auf die einzelnen Phasen schließen. Hierbei muss man die selben Auslöschungsregeln wie bei der Röntgenfeinstrukturuntersuchung berücksichtigen [31].

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{B.2})$$

Die Kamerakonstante wurde durch Kalibrierung mit einem Aluminium-Standard bestimmt.

Für die Ti45Nb-Legierung konnten alle Reflexe eindeutig der krz β -Phase zugeordnet werden.

Tab. B.1.: Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe für Ti45Nb

Ringnummer	Durchmesser [Pixel]	d [Å]	hkl (krz)	a [Å]
1	309	2,32	011	3,28
2	435	1,65	002	3,30
3	534	1,34	112	3,29
4	617	1,16	022	3,29
5	692	1,04	013	3,28
6	756	0,95	222	3,29

Beim Beugungsbild der Ti13Zr13Nb-Legierung konnten die einzelnen Debye-Scherrer-Ringe nicht klar voneinander unterschieden werden. Dadurch gestaltete sich auch das Ausmessen der Ringdurchmesser und die Zuordnung der Reflexe zu den verschiedenen Phasen als schwierig. Schlussendlich kann aber von einem 3-phasigen Gefüge aus α -, β - und ω -Phase ausgegangen werden.

Tab. B.2.: Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe für Ti13Zr13Nb

Ringnummer	Durchmesser [Pixel]	d [Å]	Phase
1	253	2,83	ω
2	281	2,55	α
3	305	2,35	α, β, ω
4	320	2,24	α
5	409	1,75	α, ω
6	434	1,65	β, ω
7	455	1,58	α
8	483	1,48	α
9	498	1,44	ω
10	531	1,35	α, ω
11	561	1,28	α

Abbildungsverzeichnis

1.1. E-Modul in Abhängigkeit des Niob-Gehalts [13].	5
1.2. Schematische Darstellung der drei Hochverformungsverfahren	6
2.1. HPT-Anlage am Erich Schmid Institut	10
2.2. Vergleich der vorgestauchten HPT-Scheiben	11
2.3. Übersicht der durchgeführten Härtemessungen	12
2.4. Rasterkraftmikroskopaufnahme der Nanoindenter-Eindrücke auf Ti13Nb13Zr Oberfläche	13
2.5. Zugprobenentnahme aus der HPT-Scheibe	14
2.6. Zugschleifmaschine mit Aufsatz zum Polieren	15
2.7. Aufnahmen der Zugproben während des Zugversuchs, und die zugehö- rigen schwarz-weiß Bilder	16
2.8. Probenorientierungen und Abmessungen der CT-Proben	17
2.9. Kerbe mit Rasierklingenschnitt und Anschwingriss	18
2.10. K&W Mikrozugprüfmaschine mit Probenaufnahme und Dehnungsmesser	18
3.1. Ausgangsgefüge der Ti45Nb-Legierung im BSE-Detektor	19
3.2. Ausgangsgefüge der Ti45Nb-Legierung	20
3.3. TEM-Aufnahmen des hochverformten Ti45Nb Gefüges	20
3.4. Ausgangsgefüge der Ti13Zr13Nb-Legierung	21
3.5. Lokalisierte Verformung der HPT-Scheibe	22
3.6. TEM-Aufnahmen des hochverformten Ti13Zr13Nb-Gefüges	22
3.7. Debye-Scherrer-Ringe im TEM	23
3.8. Härteverlauf Ti45Nb	24
3.9. Härtekarte Ti45Nb	25
3.10. Härteverlauf Ti13Zr13Nb	25
3.11. Risse um einen Härteeindruck	26
3.12. Härtekarte Ti13Zr13Nb	26

3.13. Härte und reduzierter E-Modul in Abhängigkeit der Eindringtiefe	28
3.14. Auswertung der Spannungs-Dehnungs-Kurven	30
3.15. Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme der verschiedenen Zustände.	31
3.16. Zugproben zu Beginn des Zugversuchs (jeweils links) und kurz vor dem Bruch (jeweils rechts)	32
3.17. Ti45Nb axial: Übersichtsaufnahme	33
3.18. Ti45Nb axial: makroskopische Wabenstruktur	34
3.19. Ti45Nb axial: Detailaufnahme der Wabenstruktur	34
3.20. Ti45Nb tangential: Übersichtsaufnahme	35
3.21. Ti45Nb tangential: Übersichtsaufnahme eines Dimplefeldes	36
3.22. Ti45Nb tangential: Detailaufnahme eines Dimples	36
3.23. Ti13Zr13Nb axial: Übersichtsaufnahme	38
3.24. Ti13Zr13Nb axial: Übersichtsaufnahme eines Dimplefeldes	38
3.25. Ti13Zr13Nb axial: Ausgezogener Steg zwischen zwei Einzeldimples	39
3.26. Ti13Zr13Nb tangential: Übersichtsaufnahme	39
3.27. Ti13Zr13Nb tangential: Übersichtsaufnahme eines Dimplefeldes	40
3.28. Ti13Zr13Nb tangential: Rauigkeit in einem Dimple	40
3.29. Kraft-Verschiebungs-Diagramme der Bruchzähigkeitsversuche für die einzelnen Legierungen	41
3.30. Prinzipielle Kraft-Verschiebungs-Kurven zur Bestimmung von F_Q [27]	42
3.31. Ermüdungsanriss, Stretchzone und Restbruch der Ti45Nb CT-Probe Orientierung A	44
3.32. Ti45Nb A: Übersichtsaufnahmen	45
3.33. Ti45Nb A: gestreckte Strukturen der Bruchoberfläche	46
3.34. Ti45Nb A: Anriss und Stretch-Zone	46
3.35. Ti45Nb B: Übersichtsaufnahme	47
3.36. Ti45Nb B: Überblick über Anriss, Stretch-Zone und stufenförmige Bruchstruktur	48
3.37. Ti45Nb B: Detailaufnahme von Anriss und Stretch-Zone	48
3.38. Ti45Nb C: Übersichtsaufnahme	49
3.39. Ti45Nb C: Anriss und Stretch-Zone	50
3.40. Ti45Nb C: wabenförmige Bruchstruktur	50
3.41. Ti13Zr13Nb A: Übersichtsaufnahme	51

3.42. Ti13Zr13Nb A: Detailaufnahme der Bruchfläche	52
3.43. Ti13Zr13Nb A: Anriss und Stretch-Zone	52
3.44. Ti13Zr13Nb B: Übersichtsaufnahme 1	53
3.45. Ti13Zr13Nb B: Anriss und Restbruch	54
3.46. Ti13Zr13Nb B: stufenförmige Bruchstruktur	54
3.47. Ti13Zr13Nb C: Übersichtsaufnahme	55
3.48. Ti13Zr13Nb C: Anriss und Stretch-Zone	56
3.49. Ti13Zr13Nb C: Detailaufnahme der Bruchstruktur	56
A.1. EDX-Spektren der beiden Titanlegierungen	60
B.1. Debye-Scherrer-Ringe im TEM	61

Literaturverzeichnis

- [1] M. Peters and C. Leyens. *Titan und Titanlegierungen*. Wiley-VCH, 2009.
- [2] G. Schmalz and D. Arenholt Bindslev. *Biocompatibility of Dental Materials*. Springer, 2004.
- [3] N.P. Gurao, G. Manivasagam, P. Govindaraj, R. Asokamani, and S. Suwas. Effect of texture and grain size on bio-corrosion response of ultrafine-grained titanium. *Metallurgical and Materials Transactions*, 44A:5602–5610, 2013.
- [4] E.S.N. Lopes, R.J. Contieri, S.T. Button, and R. Caram. Femoral hip stem prosthesis made of graded elastic modulus metastable beta- ti alloy. *Materials and Design*, 69:30–36, 2015.
- [5] M. Niinomi and M. Nakai. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. *International Journal of Biomaterials*, 2011:1621–1639, 2011.
- [6] M. Long and H.J. Rack. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials*, 19:1621–1639, 1998.
- [7] G. L. Lucas M.D., Francis W. Cooke Ph.D., and E. A. Friis Ph.D. *A Primer of Biomechanics*. Springer, 1999.
- [8] A. Panigrahi, M. Bönisch, T. Waitz, E. Schafner, M. Calin, J. Eckert, W. Skrotzki, and M. Zehetbauer. Phase transformations and mechanical properties of biocompatible ti-16.1nb processed by severe plastic deformation. *Journal of Alloys and Compounds*, 628:434–441, 2015.
- [9] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, and A.K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. *Progress in Materials Science*, 54:397–425, 2009.

- [10] H.J. Rack and J.I. Qazi. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials and Design*, C 26:1269–1277, 2006.
- [11] Mitsuo Niinomi. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, A243:231–236, 1998.
- [12] R. Karre, M. K. Niranjana, and S. R. Dey. First principles theoretical investigations of low young's modulus beta ti-nb and ti-nb-zr alloys compositions for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, C 50:52–58, 2015.
- [13] S. Hanada, H. Matsumoto, and S. Watanabe. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. *International Congress Series*, 1284:239–247, 2005.
- [14] E. Kobayashi and I. R. Gibson et al. Influence of aging heat treatment on mechanical properties of biomedical ti-zr based ternary alloys containing niobium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9:231–236, 1998.
- [15] M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson. Mechanical properties of nanocrystalline materials. 51:427–556.
- [16] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, and E. Ma. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Acta Materialia* 55, 55:4041–4065, 2007.
- [17] A. Fattah-alhosseini and O. Imantalab. Effect of accumulative roll bonding process on the electrochemical behavior of pure copper. *Journal of Alloys and Compounds*, 632:48–52, 2015.
- [18] V. Sklenicka, J. Dvorak, M. Svoboda, P. Kral, and M. Kvapilova. Equal-channel angular pressing and creep in ultrafine-grained aluminium and its alloys. *InTech* 55, 55:4041–4065, 2012.
- [19] Michael J. Zehetbauer and Yuntian T. Zhu. *Bulk Nanostructured Materials*. Wiley-VCH, 2009.
- [20] R. Pippin A. Bachmaier, A. Hohenwarter. New procedure to generate stable nanocrystallites by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 61:1016–1019, 2009.

- [21] A. Hohenwarter, A. Bachmaier, B. Gludovatz, S. Scheriau, and R. Pippan. Technical parameters affecting grain refinement by high pressure torsion. *International Journal of Materials Research*, 100:1653–1661, 2009.
- [22] B. Yang, H. Vehoff, A. Hohenwarter, M. Hafok, and R. Pippan. Strain effects on the coarsening and softening of electrodeposited nanocrystalline ni subjected to high pressure torsion. *Scripta Materialia*, 58:790–793, 2008.
- [23] A. Hohenwarter and R. Pippan. Anisotropic fracture behavior of ultrafine-grained iron. *Materials Science and Engineering*, A527:v, 2010.
- [24] Georg B. Rathmayr, Andrea Bachmaier, and Reinhard Pippan. Development of a new testing procedure for performing tensile tests on specimens with sub-millimetre dimensions. *Journal of Testing and Evaluation*, 41:635–646, 2013.
- [25] R. Banerjee, S. Nag, and H.L. Fraser. A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants. *Materials Science and Engineering*, C25:282 – 289, 2005.
- [26] ASTM E399 90. Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.01., 2004.
- [27] Joachim Rösler, Harald Harders, and Martin Bäker. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Teubner, 2003.
- [28] Wolfgang Bleck. *Werkstoffprüfung in Studium und Praxis*. Verlag Mainz, 2011.
- [29] K.F. Amouzouvi and M.N. Bassim. Determination of fracture toughness from stretch zone width measurement in predeformed aisi type 4340 steel. *Materials Science and Engineering*, 55:257–262, 1982.
- [30] E. Macherauch. *Praktikum in Werkstoffkunde*. Springer, 1989.
- [31] M. von Heimendahl. *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. vieweg, 1970.