



Leibniz-Institut
für Festkörper- und
Werkstoffforschung
Dresden

Abschlussbericht zum Projekt

MaReNaMa

Materialien – Realisierung von Nano-Eigenschaften auf Makro-Ebene

St. Bickel, H. Schwab, Dr. S. Pauly, Dr. U. Kühn

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Jürgen Eckert

Auftraggeber:

DLR
Projektträger Luftfahrtforschung
Stichwort: LuFo IV-4
Königswinterer Str. 522 -524
53227 Bonn

1. Aufgabenstellung & Planung des Vorhabens

Im Rahmen des Vorhabens „Materialien – Realisierung von Nanoeigenschaften auf Makroebene“ waren neuartige Titanlegierungen für potentielle Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt zu entwickeln, die sich durch höhere Festigkeiten bei guter Verformbarkeit und geringer Dichte im Vergleich zu bisher bekannten Titan-Legierungen auszeichnen sollten. Für die zunächst gießtechnisch hergestellten Legierungen mit dem höchsten Potential entsprechend der gewünschten physikalischen Eigenschaften sollte nachfolgend zusätzlich die Herstellung mittels selektiven Laserstrahlschmelzens (SLM) geprüft werden, um die Realisierung komplexer Formen kostengünstig zu gewährleisten. Neben der Herstellung komplexerer Geometrien ist es mit diesem Verfahren ebenso möglich, das Gefüge und damit die makroskopischen Eigenschaften durch eine gezielte Steuerung der Prozessparameter zu ändern und hierdurch maßgeschneiderte Werkstoffe zu erhalten. Ebenso wie beim Kupferkokillenguss lassen sich mit SLM sehr hohe Abkühlraten erreichen, was bei geeigneten Legierungszusammensetzungen zu metastabilen Gefügen bis hin zu amorphen Phasen führen kann. Die komplette Kette der grundlagenbasierten Legierungsentwicklung sowie des technisch innovativen Laserstrahlschmelzens einschließlich der hierfür notwendigen Herstellungs- und Analysetechnologien konnte hierbei nahezu vollständig durch Ressourcen innerhalb des IFW Dresden realisiert werden. Auf externe Zulieferer ist das IFW bei der Herstellung der Pulver angewiesen, da das Institut nicht über eine eigene Verdünnungsanlage verfügt.

Hinsichtlich der Legierungsentwicklung war es das ursprüngliche Ziel, ein multimodales Materialgefüge, welches sich durch eine günstige Kombination der entsprechenden Bestandteile (Phasen) auszeichnet, mittels Kupferkokillenguss (Rascherstarrung) herzustellen. Im Detail wurde hierbei davon ausgegangen, dass die Kombination einer hochfesten, elastisch sehr gut verformbaren amorphen Phase mit der ebenfalls sehr festen hexagonal dichtest gepackten Tieftemperaturphase des Titans (α -Phase) und der plastisch gut verformbaren kubisch raumzentrierten Hochtemperaturphase (β -Phase) als besonders attraktiv in Bezug auf makroskopische Eigenschaften wie Festigkeit, plastische Verformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit anzusehen ist. Die die jeweiligen Phasen vorrangig auszeichnenden Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst [Ley02].

Tab. 1: Charakteristische Eigenschaften von amorpher Phase sowie α - und β -Phase in Titan-Legierungen.

Gefügebestandteil	Eigenschaften
amorphe Phase (metall. Glas)	hohe Festigkeit, hohe Elastizität, gutes Korrosions- und Oxidationsverhalten, geringe Verformbarkeit
α -Titan	geringe Dichte, hohe Kriechbeständigkeit, gutes Korrosions- und Oxidationsverhalten, geringe Verformbarkeit
β -Titan	gute Verformbarkeit, hohe Dauerfestigkeit, schlechtes Oxidationsverhalten

Die ursprüngliche Planung des Vorhabens beinhaltete die parallele Arbeit eines Doktoranden bezüglich der Legierungsentwicklung einschließlich der Herstellung der Proben verschiedener Zusammensetzungen mittels Rascherstarrung (Kupferkokillenguss), der anschließenden Charakterisierung der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften und die sich daraus ergebende Änderung der Zusammensetzung der Legierungen mit dem Ziel der weiteren Eigenschaftsoptimierung. Darauf folgen sollte die Herstellung von SLM-Proben unter Verwendung der optimierten Legierung. Letzteres schließt die Findung der Prozessparameter, die Konstruktion eines geeigneten Bauteils sowie die komplette Charakterisierung der Eigenschaften der SLM-Bauteile ein.

Da es sich nach Ablauf einer festgelegten Zeit abzeichnete, dass die angestrebte Phasenkombination $\text{amorph} + \alpha\text{-Phase} + \beta\text{-Phase}$ nicht oder nur sehr schwierig einstellbar ist, musste der Legierungsentwicklung bezüglich gießtechnischer Einstellung des hochkomplexen Gefüges mehr Zeit eingeräumt werden. Eine gleichzeitige Technologieentwicklung mit den nicht optimierten multimodalen Legierungen für SLM wäre zeitlich für den Doktoranden kaum durchführbar und außerdem nicht sinnvoll gewesen, da die für den SLM-Prozess notwendige Pulverherstellung aufwendig und teuer ist. Um das Projektziel nicht zu gefährden, wurden vom Projektleiter (IFW) die erforderlichen Mittel für die Finanzierung einer weiteren Doktorandenstelle für die SLM-Arbeiten bereitgestellt. Im Rahmen des ersten Projekttreffens mit dem Projektträger und den Industriepartnern wurde vereinbart, dass die SLM-Experimente an bereits kommerziell erhältlichen Titanlegierungen erfolgen sollen. Diese werden nachfolgend gesondert beschrieben.

2. Wissenschaftlicher Stand zum Zeitpunkt des Vorhabenbeginns

2.1. Legierungsentwicklung

Das Ziel der Legierungsentwicklung, ein multimodales Gefüge mit einer amorphen Matrix (Glasmatrixkomposit) herzustellen, setzt einerseits eine hinreichende Glasbildungsfähigkeit der Legierung und andererseits optimale Herstellungsbedingungen hinsichtlich einer raschen Erstarrung und sauberen Prozessführung voraus. Eine hinreichende Glasbildungsfähigkeit ist bei Titanbasislegierungen i. d. R. nur dann gewährleistet, wenn die entsprechende Legierung eine hohe Reinheit aufweist, d. h. möglichst frei von Verunreinigungen (einschließlich Sauerstoff) ist [Geb98].

Als Ausgangspunkt für die Entwicklung von Glasmatrixkompositen kann ein metallisches Massivglas dienen, das anschließend durch entsprechende Zugabe oder Substitution von Elementen weitergehend modifiziert wird, um die gewünschten duktilen kristallinen Phasen im Verlauf der Erstarrung oder nachfolgend durch eine Anlassbehandlung auszuscheiden [Hay00], [Küh02]. Die Basis für die Entwicklung titanbasierter metallischer Gläser bildet meist das Ti-Cu-Ni-System, wobei die höchste Glasbildungsfähigkeit häufig bei etwa gleichen

Gehalten von Ti und Cu erreicht wird. Durch eine Teilsubstitution von Ti mit Hf, Zr, Al und/oder Fe auf der einen Seite bzw. von Cu mit Sn, Pd, Ni, Zr und/oder Co auf der anderen Seite ist es möglich, die Glasbildungsfähigkeit zu verbessern. Als Beispiel für eine Legierungsentwicklung nach diesem Muster, welche in Tabelle 2 zusammengefasst sind, sei die Legierung $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{37.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1\text{Sn}_5$ [Hua07] genannt, welche bis zu einem Stabdurchmesser von 6 mm vollständig amorph erstarrt.

Tab.2: Schematisches Legierungsdesign für Ti-basierte metallische Massivgläser und Komposite.

Basis	Ti_{45..55}Cu_{55..45}	
Substitutionselemente	Hf, Zr, Al, Fe	Sn, Pd, Ni, Co, Zr,
in geringen Mengen	Si, B	
kompositbildend (in situ-sphär./polymorph)		Ni
kompositbildend (in situ – dendr.)	Ti + (Mo, Ta, Nb, V)	

Durch Beifügen des toxischen Elementes Be kann die Glasbildungsfähigkeit bestimmter Zusammensetzungen vom Typ Ti-Zr-Be-Cu-Ni deutlich verbessert werden, z.B. sind die Legierungen $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{21}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_9$ und $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{16}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_9$ bis 10 mm Proben-Ø mittels üblichem Cu-Kokillenguss amorph herstellbar [Par05]. Eine Erhöhung des Ti-Gehaltes auf über 50 at.% bei gleichzeitiger Abnahme des Zr-Anteils zeigt bei den Legierungen $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{15}\text{Be}_{18}\text{Cu}_9\text{Ni}_8$ und $\text{Ti}_{55}\text{Zr}_{10}\text{Be}_{18}\text{Cu}_9\text{Ni}_8$ bereits einen deutlichen Rückgang der Glasbildungsfähigkeit. Diese Zusammensetzungen sind nur bis maximal 6 mm Proben-Ø amorph gießbar [Par05]. Das gute Glasbildungsvermögen der Be-haltigen Legierungen macht sie für die Entwicklung von Kompositen hinsichtlich der erreichbaren Eigenschaften (spezif. Festigkeit, Plastizität, Geometrie) sehr attraktiv [Hof08] (siehe Abb. 1). Aufgrund der Toxizität von Beryllium ist es Gegenstand aktueller Forschungen, Be-freie Legierungen zu entwickeln, die über ein vergleichbares Eigenschaftsniveau verfügen.

Be-freie Ti-Basislegierungen haben eine wesentlich geringere Glasbildungsfähigkeit. Es gibt zwar Publikationen von Zhang und Inoue, in denen die Legierungen Ti-Ni-Cu-Sn [Zha98], Ti-Ni-Cu-Si-B [Ino99] und Ti-Cu-Ni-Si-Sn-B [Zha01a] als Legierungen mit hoher Glasbildungsfähigkeit beschrieben werden, allerdings konnten selbst kleinere Durchmesser (3 mm) der Legierung $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{23}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_7$, welche bei Inoue bis 5 mm amorph gießbar ist, im IFW durch Arbeiten von He *et al.* nicht vollständig amorph hergestellt werden. Dieser Umstand erwies sich jedoch hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften als positiv, da die in diesen Proben ausgeschiedene kristalline Phase im Gegensatz zur umgebenden amorphen Matrix plastisch verformbar ist. Dadurch entstand zunächst, ohne weitere Legierungsmodifikation, eine teilamorphe Komposit-Legierung (amorphe Matrix + duktile dendritische Phase) mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften [He02]. Durch die Zugabe von Mo

$(\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{23}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_7)_{95}\text{Mo}_5$ wurden vollkristalline Komposite präpariert, bestehend aus einer nanokristallinen Matrix und duktiler dendritischer Phase [He02]. Eine weitere Legierungsmodifikation und die Zugabe von Nb oder Ta führte zu den ebenfalls vollkristallinen Komposit-Legierungen $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_4\text{Nb}_{10}$ und $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_4\text{Ta}_{10}$ [He03].

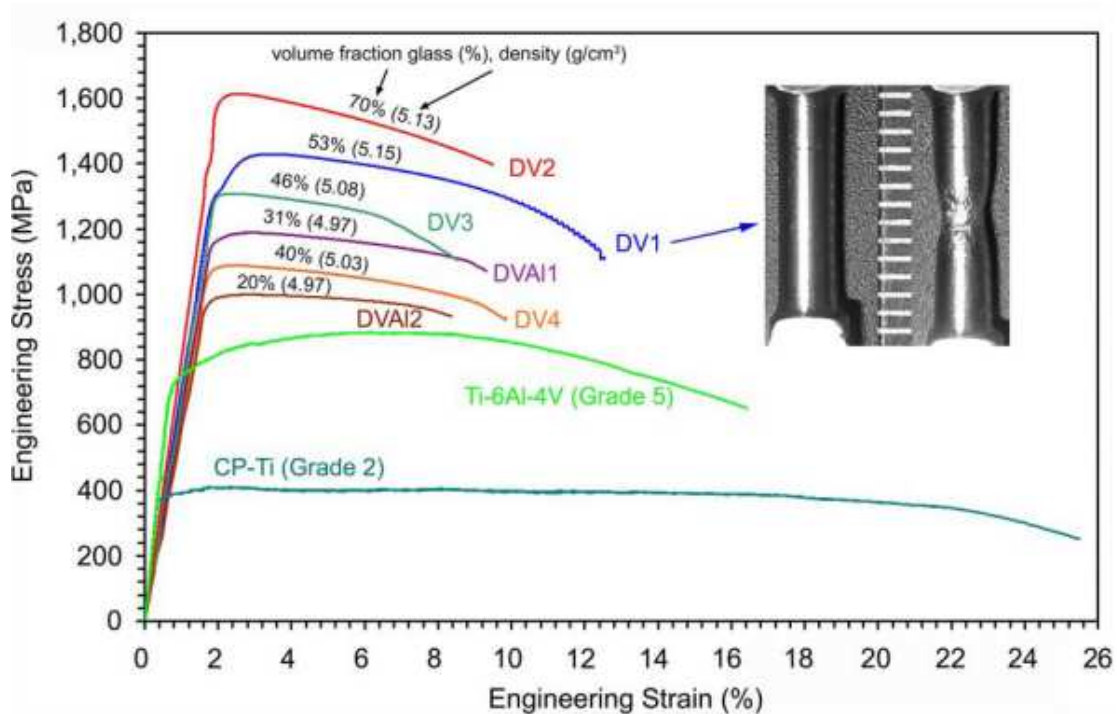


Abb. 1: Spannungs-Dehnungskurven verschiedener Glasmatrixkomposite aus dem System Ti-Zr-V-Cu-(Al)-Be, aus [Hof08].

Für die Entwicklung von Ti-basierten Glasmatrixkompositen, bestehend aus amorpher und β -Phase, bietet sich die Zugabe hochschmelzender β -Phasenbildner wie Molybdän, Tantal, Niob oder Vanadium an, welche die β -Phase stabilisieren, sodass diese mit Beginn der Erstarrung (Primärkristallisation) ausgeschieden wird. Der Rest der Schmelze müsste eine Konzentration erreichen, die optimaler Weise einer Zusammensetzung mit gutem Glasbildungsvermögen entspricht und somit als Glasmatrix erstarrt. Wie bereits an den oben genannten Beispielen erkennbar ist, zeigen die Ergebnisse, dass es zu konkurrierenden Phasen kommen kann, was die Bildung einer Glasmatrix verhindert.

Abhängig vom auftretenden Gefüge kann man Ti-basierte Glasmatrixkomposite unterteilen in β -Komposite, in welchen die kristalline Phase dendritisch erstarrt, und in Formgedächtniskomposite, in welchen die kristalline Phase polymorph in Form sphärischer Partikel erstarrt (Abb. 2).

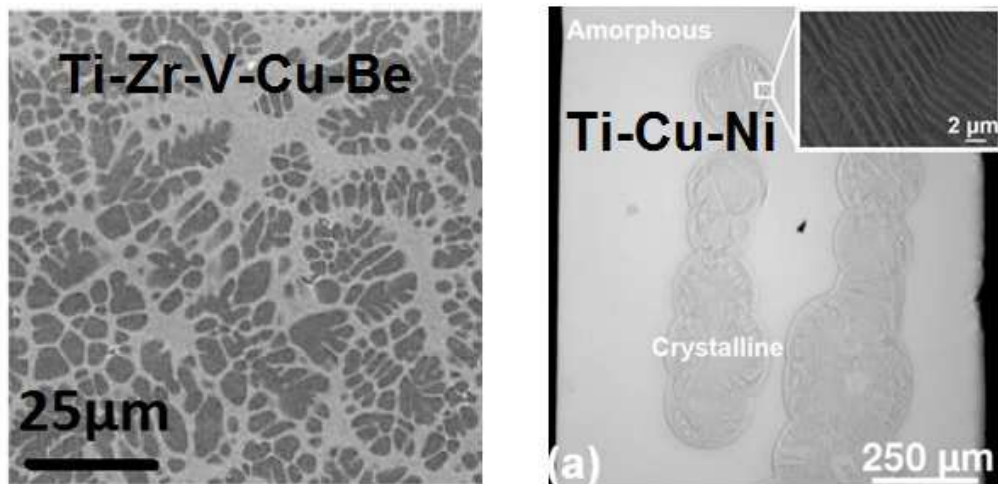


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gefüge eines β -Komposits (links, [Hof08]) und eines Formgedächtniskomposits [Gar13].

Die gegenwärtige Forschung auf dem Gebiet der metallischen Gläser und Komposite greift zunehmend auf Simulationen zurück, die insbesondere für die Vorhersage neuer Legierungen eingesetzt werden. Nichtsdestotrotz gibt es bei den dafür zugrundeliegenden Modellen keinen allgemeingültigen Ansatz, der die Vielzahl der auftretenden Phänomene (Verhalten mehrkomponentiger Schmelzen, Glasbildungsfähigkeit, auftretende kristalline Phasen im Zuge der Erstarrung etc.) abbildet. Letztlich bedeutet dies, dass eine experimentelle Untersuchung einzelner Legierungen bzw. Legierungssysteme nach wie vor unabdingbar ist, um bereits Bekanntes weiter zu optimieren oder neue Materialien zu entwickeln.

2.2. Selektives Laserstrahlschmelzen (SLM)

Im Bereich der Luftfahrtindustrie besteht eine konstante Nachfrage nach neuen Werkstoffen, welche eine hohe spezifische Festigkeit aufweisen. Eine Legierung, welche diese Anforderungen erfüllt ist die „Near- β “ Titanlegierung Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr (Masse-%, nachfolgend als Ti-5553 bezeichnet), welche unter anderem im Bereich des Fahrwerks in Flugzeugen angewendet wird [Sab12]. Mit einer nominalen Dichte von 4.67 g/cm^3 und einer Zugfestigkeit von bis zu 1300 MPa erfüllt sie die Anforderungen der angesprochenen hohen spezifischen Festigkeit [Ger09] (Abb. 3). Eine gute Gießbarkeit, gute Ermüdungseigenschaften und eine hohe Varianz bezüglich der mechanischen Eigenschaften ergänzen die breite Eigenschaftspalette [Ste04]. Die gute Schweißbarkeit begünstigt die Verarbeitung mittels selektiven Laserstrahlschmelzens [Bar09].

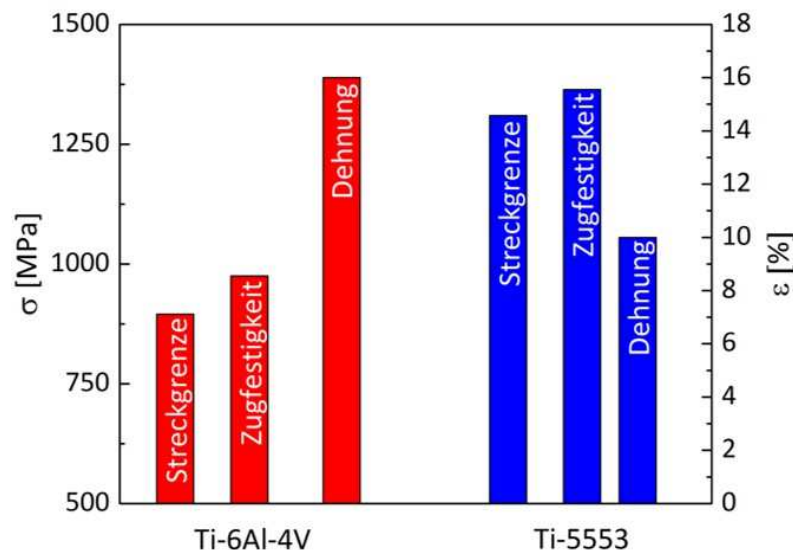


Abb. 3: Vergleich der Legierung Ti-5553 mit der Legierung Ti-6Al-4V bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften im geschmiedeten Zustand [VSM05].

Der zweite in diesem Projekt untersuchte Werkstoff ist die Legierung Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Masse-%, folgend Ti-6242). Ti-6242 gehört zu den „Near- α “ Titanlegierungen und wird aufgrund ihrer erhöhten Kriechbeständigkeit im Hochtemperaturbereich bis 520°C im Mitteldruckverdichter von Flugzeugturbinen angewendet [Ode08], [Ven08]. Mit einer Dichte von 4,54 g/cm³ und einer maximalen Festigkeit von 1000 MPa weist sie zudem ebenso eine hohe spezifische Festigkeit auf [Ode08]. Beide Legierungen werden kommerziell vertrieben.

Eine neue Herstellungsrouten für Bauteile mit komplexen Geometrien und Eigenschaften ist die additive Fertigung [Gu12]. Ein Vertreter aus dieser Familie ist das selektive Laserstrahlschmelzen [Kru04], [Bou93]. Beim SLM Verfahren wird ein Bauteil schichtweise, durch das Aufschmelzen von metallischem Pulver entlang sogenannter Scanvektoren durch einen Hochenergielaser, aufgebaut (Abb. 4) [Löb13]. Die Hauptparameter für dieses Verfahren sind dabei die Lasergeschwindigkeit, die Laserleistung, der Abstand zwischen den Scanvektoren und die Höhe der aufzubauenden Schicht.

Das Gefüge SLM-gefertigter Proben ist durch eine Rascherstarrung geprägt. Die hohen Abkühlraten werden durch das extrem kleine Schmelzbad erreicht, wobei die Wärme sehr schnell durch das darunterliegende Vollmaterial abgeführt wird [Pau13].

Alle SLM Versuche wurden an einer SLM 250^{HL} der Firma SLM Solutions durchgeführt. Diese ist mit einer Substratheizung ausgestattet (erwärmt den T-förmigen Bereich in Abb. 4), wodurch es möglich ist, das Substrat, auf dem die Proben aufgebaut werden, auf bis zu 500°C aufzuheizen und dadurch die gesamte Mikrostruktur, einschließlich Phasenbildung, Gitterbaufehler, intrinsische Spannungen etc., während des Prozesses zu beeinflussen. Diese in-situ Wärmebehandlung der Bauteile hat sich vor allem bei spröden hochfesten Materialien bewährt, da thermische Eigenspannungen im Werkstoff minimiert werden können [San16].

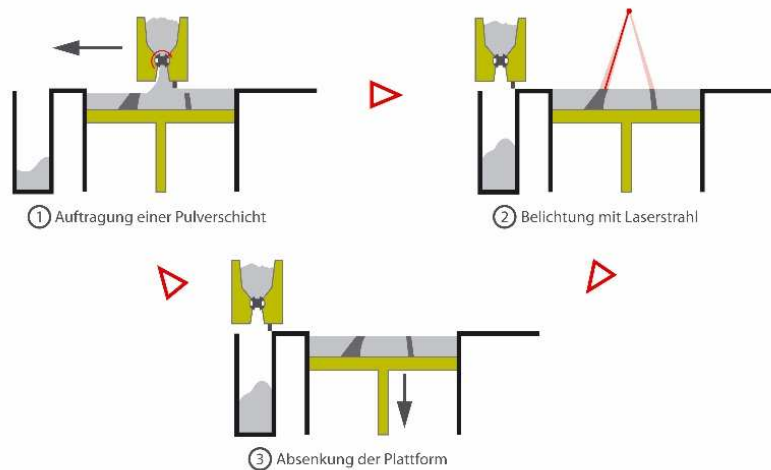


Abb. 4: SLM Prozess, schematisch dargestellt [Löb13].

3. Ablauf des Vorhabens und erzielte Ergebnisse

3.1. Legierungsentwicklung

Im Rahmen der Legierungsentwicklung war es zunächst von vorrangigem Interesse, eine Legierung zu entwickeln, welche möglichst wenig Komponenten (chem. Elemente) enthält, aber dennoch eine hinreichende Glasbildungsfähigkeit aufweist. Eine an Elementen arme Legierung ist für die Entwicklung deshalb besonders attraktiv, weil die Bildung von unterschiedlichen kristallinen Phasen (bei Zugabe weiterer Elemente) im Material einfacher zu analysieren ist. Damit wäre eine gezielte Unterdrückung bzw. Optimierung der Bildung bestimmter Gefügebestandteile und damit der makroskopischen Eigenschaften schneller gegeben.

Um eine möglichst hohe Reinheit der Legierungen zu gewährleisten, wurden diese zunächst in einem Lichtbogenofen der Firma Buehler unter hochreiner Argonatmosphäre hergestellt (tiegelfreies Verfahren). In der gleichen Anlage wurden im Folgenden Stäbe unterschiedlicher Durchmesser (1,5...4 mm) mittels Saugguss hergestellt (siehe Abb. 5).

Die Legierung $\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$ [Wan13] stellte die Basis für die weitere Entwicklung dar. Die genannte Legierung zeigt eine relativ gute Glasbildungsfähigkeit (vollständig amorphes Gefüge bis 2 mm Stabdurchmesser). Bei größeren Probengeometrien wurde in dieser Legierung eine (bisher in der einschlägigen Literatur unerwähnte) metastabile kristalline Phase nachgewiesen. Sowohl das vollständig amorphe Material als auch der bei größeren Abmessungen hergestellte Komposit zeigen in Druckversuchen keine signifikante Plastizität. Die auftretende kristalline Phase führt zu einem Festigkeitsverlust und zu einer Absenkung der plastischen Verformbarkeit (zunehmende Materialversprödung).

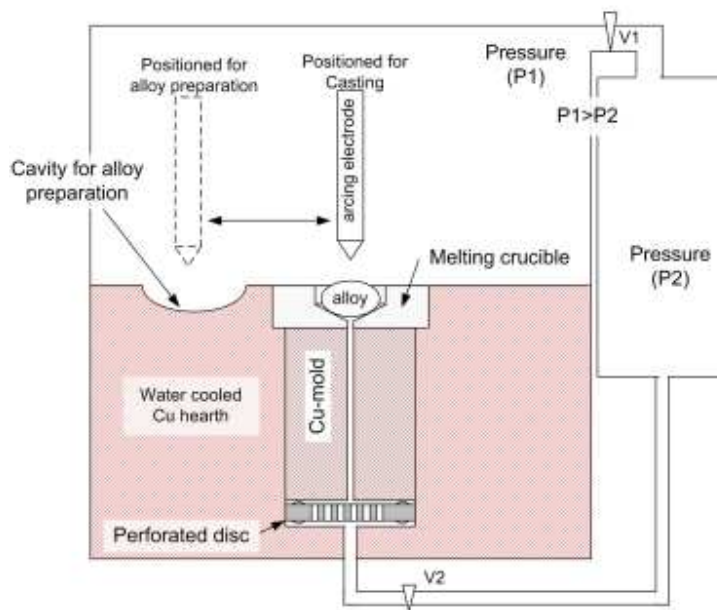


Abb. 5: Prinzipskizze des Lichtbogenofens mit integrierter Sauggussvorrichtung (aus [Das07]).

Eine weitere Variation der Legierung $\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$ (Startlegierung) erfolgte mit dem Ziel zu prüfen, inwieweit eine Veränderung der Elementanteile von Titan und Kupfer Auswirkungen bezüglich Phasenbildung im Komposit zeigt, da bekannt ist, dass die Legierung $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ in einem tetragonalen Gitter kristallisiert. Zweitens erfolgte eine „Mischung“ der Startlegierung mit einer Ti-V-Legierung. Letztgenannte kam zum Einsatz, um eine β -Phase im Komposit zu erzeugen. In Schritt (iv) bzw. (vi) wurde in der Startlegierung Kupfer mit Nickel teilweise substituiert mit dem Ziel, eine möglichst duktile intermetallische Phase auszuscheiden [Gar13]. Weil im Rahmen dieser Experimente eine Minderung der Glasbildungsfähigkeit der Legierungen zu verzeichnen war, wurden geeignete Zusätze von Zinn, Hafnium bzw. Silizium zulegiert, um die Glasbildungsfähigkeit zu erhalten, ggf. sogar zu verbessern (v). Eine Übersicht der untersuchten Legierungen ist Abbildung 6 zu entnehmen.

Der vorrangig erwünschte Effekt der Bildung einer duktilen kristallinen Phase während der Erstarrung konnte im Rahmen der Experimente mit den Legierungstypen, aufgeführt unter (ii) und (iii) (Abb. 6), nicht erzielt werden.

Die Teilsubstitution von Cu mit Ni führte jedoch zur Bildung der kubisch primitiven (Ti, Zr) (Cu, Ni)-B2-Phase. Die kristalline Phase scheidet sich hierbei polymorph in Form sphärischer Partikel aus der Schmelze aus. Weitestgehend wird eine inhomogene Verteilung der kristallinen Phase in den gegossenen Stäben beobachtet, wobei i. Allg. ein erhöhter Anteil in der Stabmitte bzw. im Kopfbereich der Stäbe festgestellt wird, da in diesen Bereichen der Gussproben die Kühlrate am geringsten ist und somit die für Glasbildung notwendige Abkühlung nur unzureichend erreicht wird.

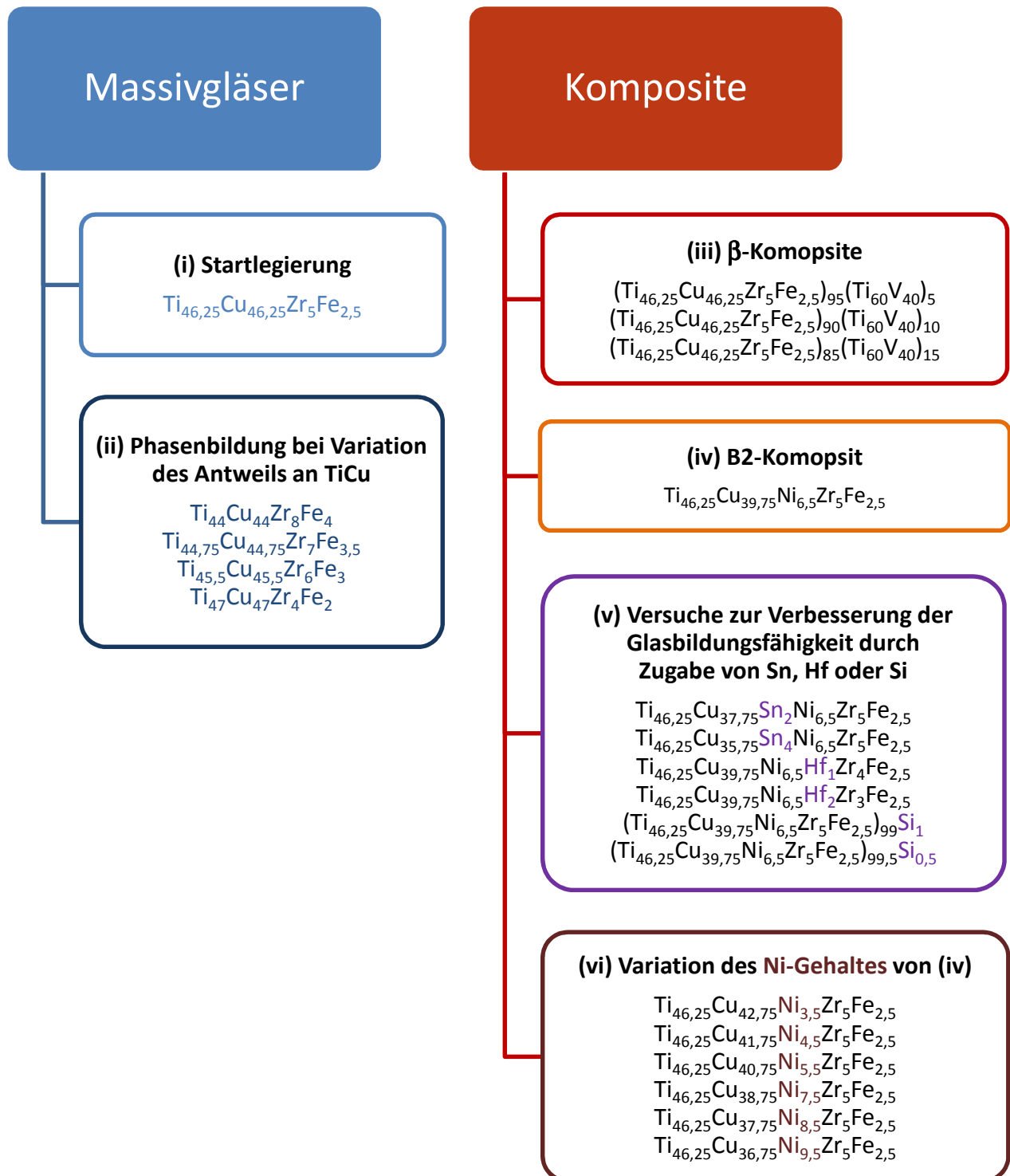


Abb. 6: Übersicht der im Projekt untersuchten Legierungen.

Mit steigendem Ni-Gehalt in den untersuchten Legierungen verbessert sich die Verformbarkeit des Kompositmaterials, allerdings sinkt die Glasbildungsfähigkeit der Legierungen deutlich, sodass im Falle der Legierung $\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{36.75}\text{Ni}_{9.5}\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$ die festigkeitsdominierende amorphe Phase nur noch in sehr geringen Volumenanteilen vorhanden ist (Abb. 7). Herausragend bzgl. der mechanischen Eigenschaften ist die Legierung $\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{39.75}\text{Ni}_{6.5}\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$, deren plastische Verformbarkeit im Vergleich zur Startlegierung ($\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$) mit ca. 15 % (Druckversuch, 2 mm Stabdurchmesser) erheblich gesteigert werden konnte. Die Stauchgrenze liegt dabei auf ähnlichem Niveau, die Druckfestigkeit ist mit ca. 2400 MPa deutlich höher.

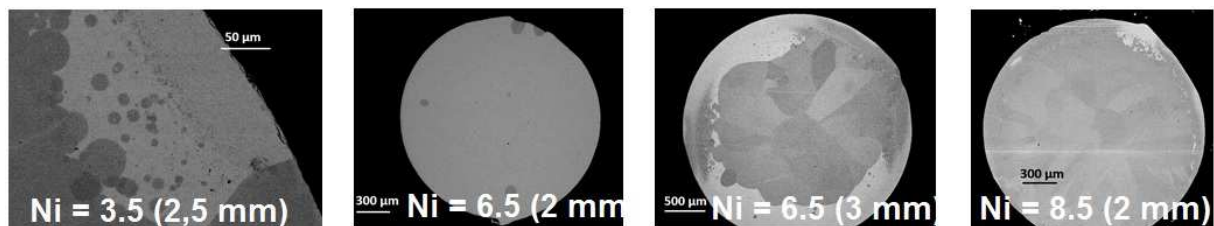


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten gegossener Stäbe unterschiedlicher $\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{46.25-x}\text{Ni}_x\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$ - Legierungen, dunkel dargestellt ist jeweils die kristalline Phase.

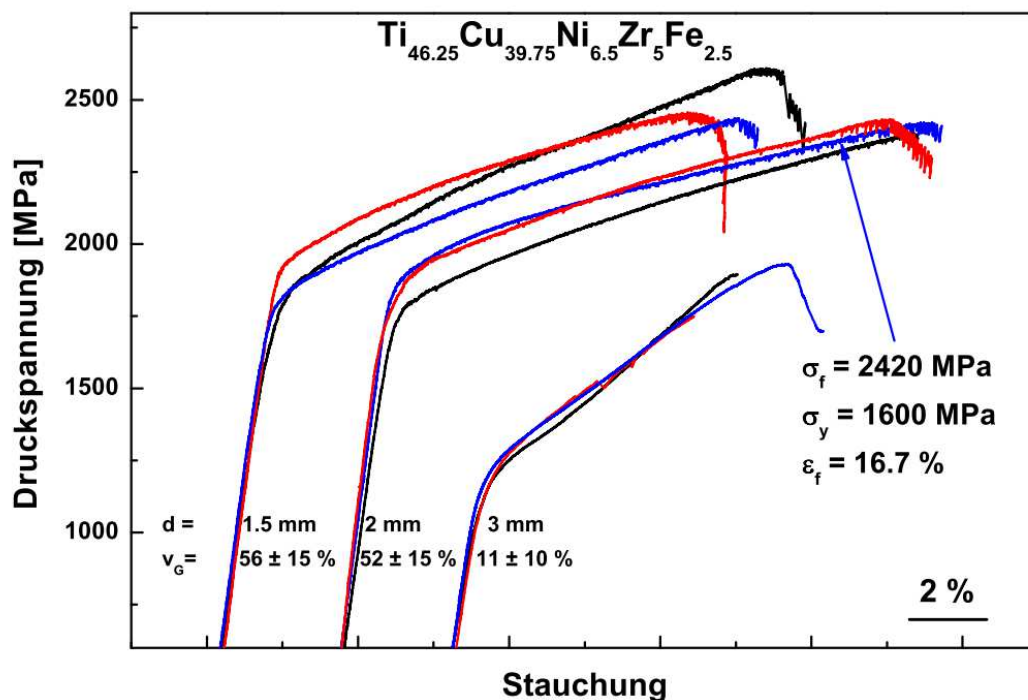


Abb. 8: Druckspannungs-Stauchungs-Kurven der Legierung $\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{39.75}\text{Ni}_{6.5}\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$ für unterschiedliche Stabdurchmesser, zusätzlich angeben ist der abgeschätzte Anteil der amorphen Phase in den jeweiligen Druckproben.

Abbildung 8 zeigt, dass mit Beginn der plastischen Verformung eine signifikante Verfestigung eintritt. Auf mikroskopischer Ebene erfolgt die Verformung dabei nicht nur über Abgleiten von Versetzungen wie beispielsweise in β -Kompositen, sondern auch über eine martensitische Umwandlung (TRIP-Effekt), wobei die kubische B2-Phase lokal in die monokline B19' übergeht. Mit zunehmender Verformung wächst dabei der Anteil des transformierten Volumens (Abb. 9).

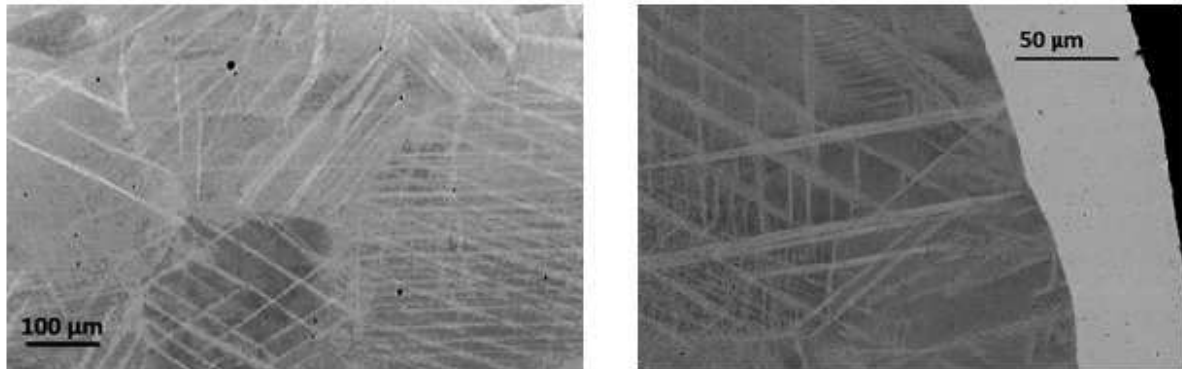


Abb. 9: Rasterlektronenmikroskopische Aufnahmen der Legierung $\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{39.75}\text{Ni}_{6.5}\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$ nach erfolgter Verformung in Stauchrichtung. links: totale Dehnung 10 %, rechts: totale Dehnung 16 %. Die langgestreckten hellen Bereiche repräsentieren die B19'-Phase.

Im Vergleich zu den ursprünglichen Zielen des Projektes ist zu konstatieren, dass die „zeitgleiche“ Bildung der gewünschten Phasen amorph, α -Phase und β -Phase nicht erreicht wurde, was darauf zurückgeführt wird, dass die zur Bildung notwendigen Voraussetzungen sich zum Teil gegenseitig behindern. Die für die Stabilisierung der kristallinen Phasen wichtigen Elemente minimieren bei Zugabe zur glasbildenden Legierung deren glasbildende Eigenschaften stark, was besonders im Hinblick auf die zusätzlich zu überwindende Kristallisationswärme bei der Bildung der α - und/oder β -Phase offensichtlich dazu führt, dass bisher keine geeignete Zusammensetzung gefunden wurde, bei der die drei gewünschten Phasen nebeneinander koexistieren.

Die im Rahmen des Projektes entwickelte Legierung der Zusammensetzung $\text{Ti}_{46.25}\text{Cu}_{39.75}\text{Ni}_{6.5}\text{Zr}_5\text{Fe}_{2.5}$ zeigt im Vergleich zu einschlägig bekannten Legierungen ebenfalls sehr gute mechanische Eigenschaften. Abb. 10 zeigt eine Reihe von metastabilen Ti-Legierungen hinsichtlich der Druckfestigkeit und der zugehörigen plastischen Dehnung. Die Legierungen wurden entsprechend ihrer Mikrostrukturen klassifiziert nach metallischen Massivgläsern (BMG), β - bzw. Formgedächtnis-Massivglaskompositen (BGMK) und dendritisch-nano-/ultrafein-strukturierten Kompositen (D-NUS-C), die typischerweise aus mehreren unterschiedlichen kristallinen Phasen bestehen.

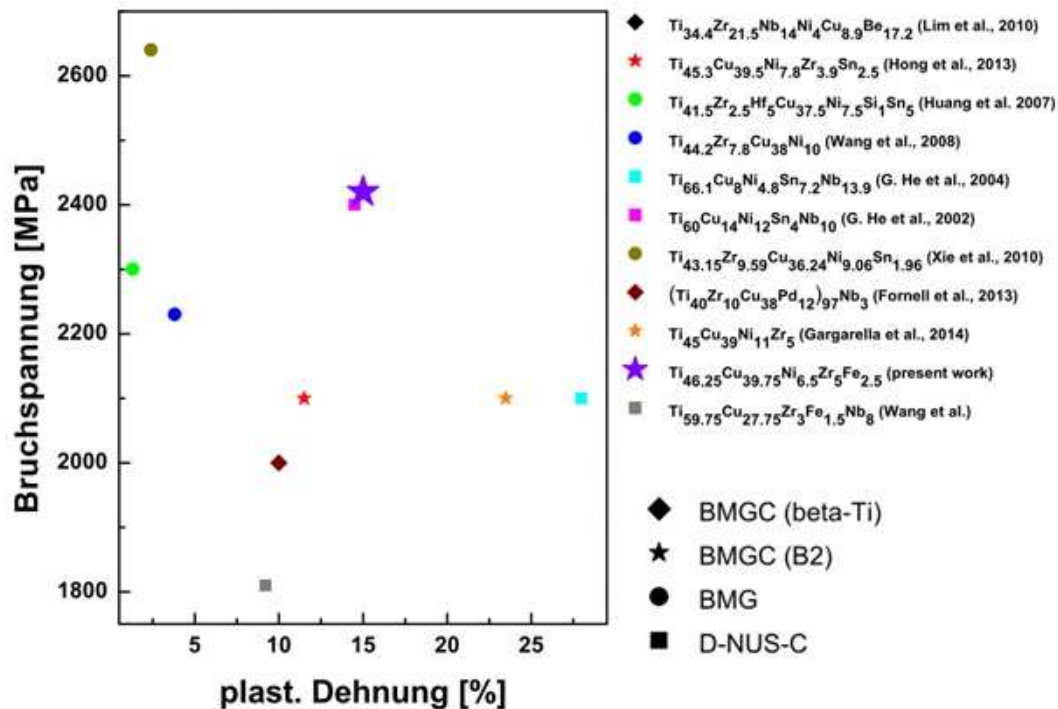


Abb.10: Vergleich der entwickelten Legierung Ti_{46.25}Cu_{39.75}Ni_{6.5}Zr₅Fe_{2.5} (violetter Stern) mit anderen metastabilen titanbasierten Legierungen hinsichtlich der jeweiligen Bruchspannung und der zugehörigen plastischen Dehnung.

3.2. Selektives Laserstrahlschmelzen (SLM)

Ti-5553

Ausgangspunkt für diese Legierung war Pulvermaterial, welches von der Airbus Group, einem der industriellen Partner des Projektes, zur Verfügung gestellt wurde. Das genutzte Verdüungsverfahren ist unter der Abkürzung EIGA (Electrode Induction-melting Gas Atomization) bekannt. Durch diese Art der Herstellung zeigen die Pulverpartikel eine gute sphärische Morphologie (Abb.11) bei jedoch gleichzeitig schlechtem Fließverhalten.

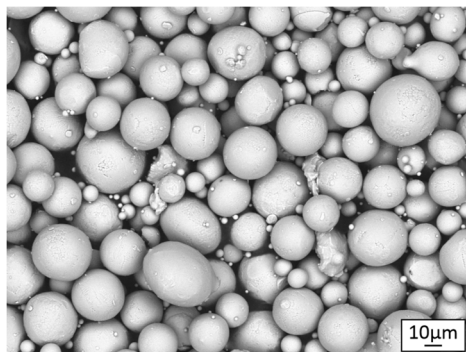


Abb.11: Pulver der Legierung Ti-5553.

Anhand des Singletrackverfahrens ist die Parameterevaluierung durchgeführt worden [Yad10a], [Yad10b]. Bei dieser Methode wird auf das Substrat zunächst eine dünne Pulverschicht aufgetragen (die Höhe entspricht der anschließend auch im Prozess genutzten Schichthöhe) (Abb.12). Anschließend werden Einzelschmelzbahnen erzeugt, bei denen Lasergeschwindigkeit und Laserleistung variieren. Die Auswahl der später genutzten Parameterkombinationen erfolgt anhand des Erscheinungsbildes der erzeugten Schmelzbahnen. Somit ist es möglich eine hohe Anzahl an Parameterkombinationen in kurzer Zeit zu erzeugen und auszuwerten.



Abb.12: Singletracks der Legierung Ti-5553.

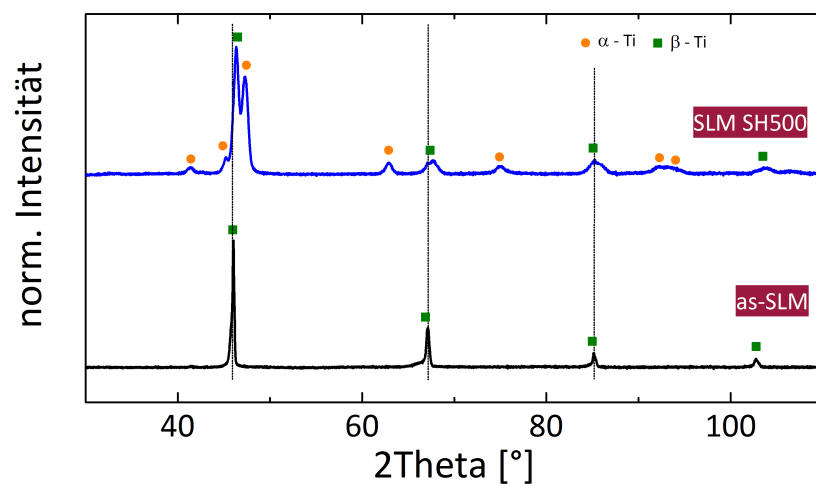


Abb. 13: Phasenanalyse der Legierung Ti-5553 anhand Röntgendiffraktometrie.

Anhand μ CT und Archimedes Waage wurde die relative Dichte gemessen, wobei der sehr gute Wert von 99,9 % erreicht wurde. Mittels Röntgenbeugung konnten die auftretenden Phasen in den hergestellten Proben ermittelt werden (Abb. 13). Diese Phasenanalyse der SLM Proben ohne Heizer (nachfolgend bezeichnet als „as-SLM“) ergab ein reines β -Phasengefüge. Die Verschiebung der Reflexlagen der β -Phase zu kleineren Winkeln weist auf eine übersättigte Elementarzelle hin, begründet durch die Elemente, welche normalerweise die α -Phase stabilisieren und nun in der Elementarzelle der β -Phase zu finden sind.

Das Gefüge ist durch langgestreckte Körner in Baurichtung (Abb.14) sowie einer zellular/zellular-dendritischen Erstarrung charakterisiert (Abb. 15). Beide Besonderheiten sind typisch für ein rascherstarrtes SLM-Gefüge [Wan06], [Vra14], [Thi10]. Mittels EBSD¹ konnte zudem eine leichte Würfeltextur in Baurichtung festgestellt werden. Die Erstarrung von unterkühlten Schmelzen erfolgt in der einfachsten Wachstumsrichtung, bei kubisch raumzentrierten Metallen entspricht dies der [100] Richtung (Würfeltextur) [Mes08].

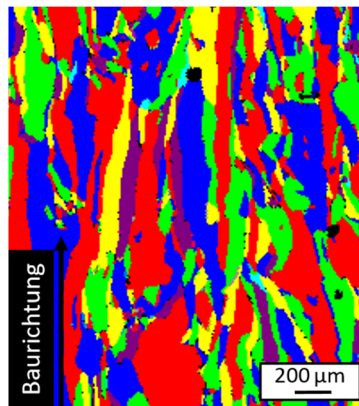


Abb.14: Kornstruktur as-SLM Ti5553 (EBSD, Falschfarbendarstellung).

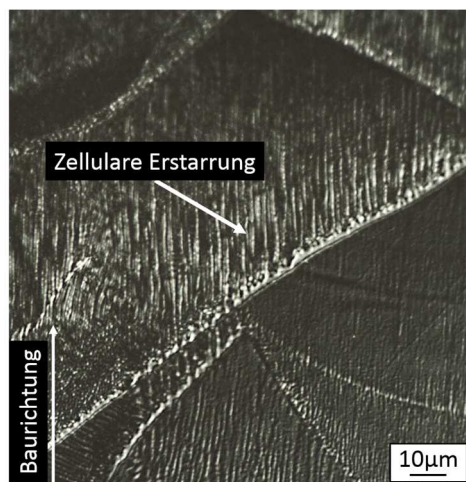


Abb. 15: Zellulare Erstarrung des Schmelzbades in der as-SLM Probe (Lichtmikroskop, Kroll Ätzung).

¹ EBSD: Electron backscatter diffraction oder Elektronenrückstreubeugung

Die Proben, welche mit Substratheizung gebaut wurden (nachfolgend SLM SH500), zeigen in der Röntgenanalyse eine α - β -Phasenzusammensetzung. Verbreiterte Reflexe der α -Phase weisen zudem auf eine geringe Größe der Körner dieser Phase hin (Abb. 13). Das Gefügebild ist wieder durch die prozessbedingte Rascherstarrung geprägt. Die Kornstruktur der β -Phase ähnelt der Kornstruktur der as-SLM Proben, sie ist ebenso durch langgestreckte Körner in Baurichtung bestimmt. Die α -Phase tritt als fein verteilte Nadeln im Nanometerbereich auf. Je nach Bauzeitlänge variieren diese Nadeln im Phasenanteil und in ihrer Größe (Abb. 16). Eine längere Bauzeit verursacht offensichtlich einen größeren Anteil an α -Phase, als auch größere Nadeln. Dadurch ergibt sich die Problematik, dass sich bei sehr großen Proben und einer damit verbundenen längeren Bauzeit das Gefüge verändert und die erwähnten α -Ausscheidungen nicht homogen verteilt sind. Stattdessen kommt es zur Entstehung eines Gradientengefüges parallel zur Aufbaurichtung des Bauteils. Dieser Umstand muss bei der Beurteilung der Zugversuche beachtet werden.

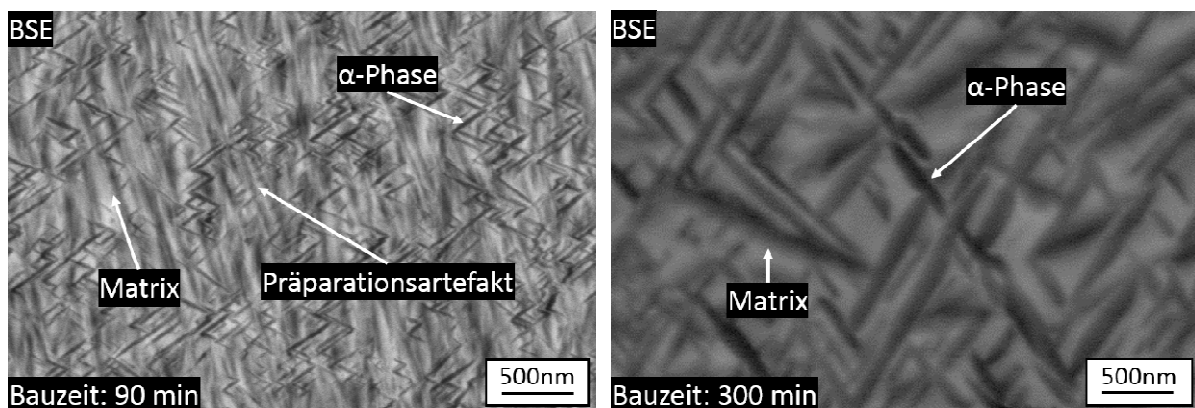


Abb. 16: Unterschiede im Auftreten der α -Phase in der SLM SH500 Probe in Abhängigkeit der Bauzeit.

Die mechanische Charakterisierung wurde sowohl anhand von Druck- als auch an Zugversuchen vorgenommen (Tab. 3). Im Druck zeigt die as-SLM Probe bei 20 % Stauchung eine Festigkeit von ca. 1000 MPa, während die SLM SH500 Probe ca. 1600 MPa erreicht. Die Stauchgrenze ist jedoch ca. 100 MPa geringer, wobei die as-SLM Proben eine höhere Bruchdehnung erreichen.

Im Zug stellt sich ein ähnliches Verhalten dar. Die as-SLM Proben erzielen eine maximale Festigkeit von 700 MPa, bei einer Bruchdehnung von ca. 30 %. Jedoch ist im Kurvenverlauf eine Entfestigung zu beobachten. Die Heizerprobe erreicht zwar nur eine Bruchdehnung von 7 %, die Festigkeit liegt mit 1200 MPa jedoch deutlich höher. Diese Werte entsprechen zudem den Mindestanforderungen beziehungsweise liegen im Erwartungsbereich der von VSMPO angegeben Wärmebehandlung und damit der industriellen Nutzung.

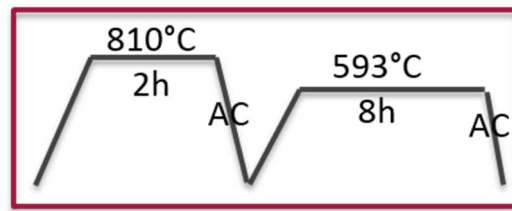


Abb. 17: "Solution Treatet and Aged (STA)" Wärmebehandlung der Legierung Ti-5553 zur Erhöhung der Festigkeit.

Tab. 3: Vergleich der mechanischen Kennwerte der Legierung Ti-5553 nach unterschiedlichen Herstellungsarten.

Probe	Zugfestigkeit	Bruchdehnung im Zug	Mikrohärte [HV0,2]	Druckfestigkeit bei 20 % Stauchung
	[MPa]	[%]		[MPa]
as-SLM	700	30	240	1000
SLM SH500	1200	7	450 ¹	1600
VSMPO (Hrsl.angaben)	1100-1250	min. 5		

¹gemessen an einer Würfelprobe (90 min Bauzeit)

Die durch die Substrateheizung verursachten Veränderungen im Gefüge sind auch in der erhöhten Mikrohärte (450 HV0,2 für SLM SH500 im Vergleich zu ca. 240 HV0,2) für as-SLM ersichtlich.

Ti-6242

Bei dieser Legierung bestand das Ausgangsmaterial aus 12 kg Stangenmaterial bezogen über den amerikanischen Zulieferer TIMET. Zunächst wurde Material für die Grundcharakterisierung (Gefüge, mechanische Eigenschaften) entnommen, ein Teil davon wurde einer zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen mit der ein Duplexefügen eingestellt werden soll (Abb. 18 und Abb. 19).

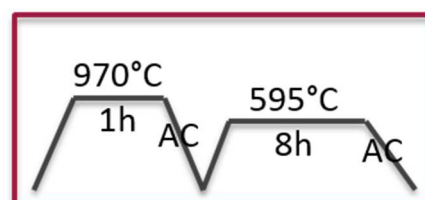


Abb. 18: Wärmebehandlung der Legierung Ti-6242 laut Herstellerangaben.

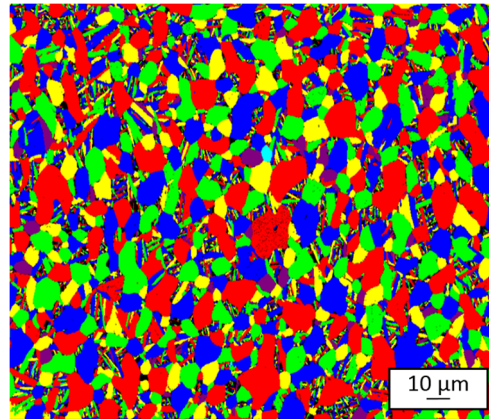


Abb. 19: Gefüge der Legierung Ti-6242 nach der zweistufigen Wärmebehandlung.

Die Wärmebehandlung ist von TIMET vorgegeben und diente als Referenzzustand für die weiteren Versuche [TIM00]. Das restliche Stangenmaterial wurde ebenso mittels EIGA zu einem sphärischen Pulver verdüst und durch Trockensieben klassiert. Die Schichtstärke der SLM Versuche betrug 90 μm , was eine höhere Ausbeute (6 kg) an Pulver zur Folge hatte. Gleichzeitig wurde damit auch eine rauere Oberfläche der angefertigten SLM Proben in Kauf genommen.

Für die Parameterevaluierung der Legierung Ti-6242 wurde das Singletrack- in Kombination mit dem Konturgeometrieverfahren genutzt. Beim Konturgeometrieverfahren werden dünne Wandstrukturen erstellt und diese dann anhand ihres Erscheinungsbildes (Risse, Poren, Oberflächenbeschaffenheit) evaluiert (Abb. 20).

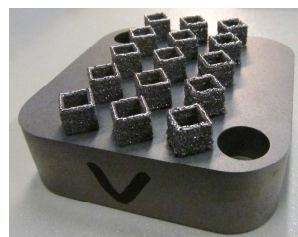


Abb. 20: Konturgeometrien der Legierung Ti-6242.

Die Analyse des Gefüges erfolgte anhand des Längsschnittes hergestellter Würfelproben. Die mechanische Charakterisierung fand anhand von Druckversuchen statt.

Die unterschiedlichen Probenzustände wurden zunächst mittels Röntgendiffraktometrie bezüglich ihrer Phasenzusammensetzungen untersucht (Abb. 21). Im reinen Stangenmaterial treten sowohl α -Phase als auch β -Phase auf, wobei der Volumenanteil an α -Phase im Gefüge überwiegt. Das trifft auch für das Stangenmaterial zu, welches der erwähnten Wärmebehandlung (Abb. 18) unterzogen wurde. Der geringe Anteil der β -Phase ist dabei an

der schwachen Intensität der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zu beobachten. Im erzeugten Pulvermaterial dominiert ebenso die α -Phase, wobei Titan offenbar auch martensitisch vorliegt, was durch die extrem hohen Abkühlraten beim Verdünnungsprozess gebildet wird. Eine detaillierte Untersuchung wurde jedoch nicht vorgenommen, da das Pulver im SLM Prozess komplett auf- bzw. umgeschmolzen wird. Im SLM Gefüge (sowohl mit als auch ohne Heizer) sind keine Anzeichen einer zweiten Phase neben der α -Phase zu erkennen.

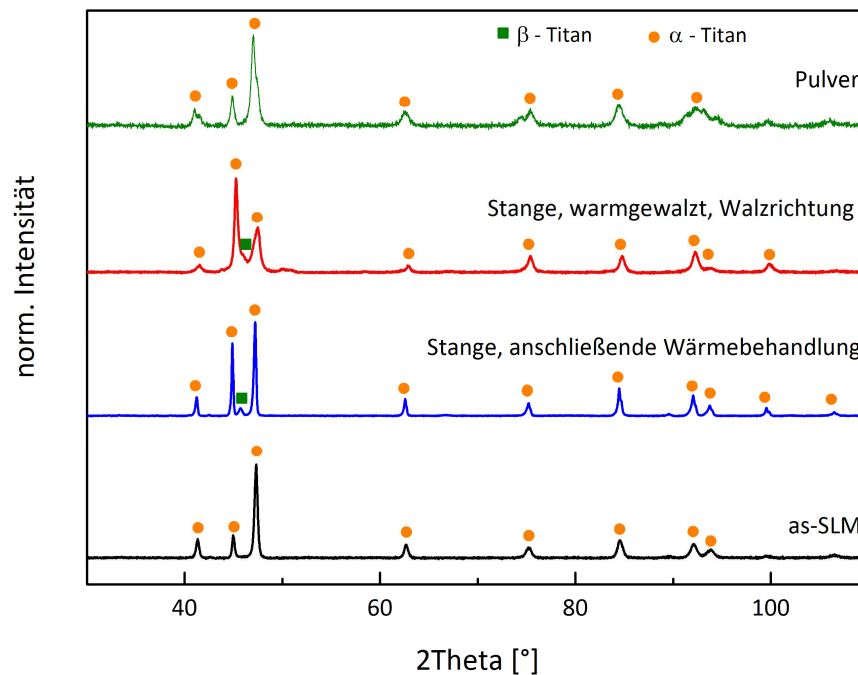


Abb. 21: Röntgendiffraktogramme der unterschiedlichen Herstellungszustände der Legierung Ti-6242.

Die Kornmorphologie der Proben unterscheidet sich teilweise sehr stark. Im unbehandelten Stangenmaterial liegt ein typisches Verformungsgefüge vor, bei dem einerseits langgestreckte Körner in Walzrichtung, als auch Korncluster auftreten, während die β -Phase nur an den Korngrenzen zu finden ist (Abb. 22). Das Stangenmaterial mit anschließender Wärmebehandlung ist hingegen durch ein klassisches Duplexgefüge charakterisiert (Abb. 19). Die α -Phase wird dabei durch globulare Körner und lamellare Bereiche repräsentiert. Sehr geringe Mengen an β -Phase sind dabei zwischen den Lamellen zu finden. Diese Mengen liegen offenbar unterhalb der Auflösungsgrenze für die Röntgendiffraktometrie. Beide SLM-Probentypen bestehen aus nadeligen α -Körnern, welche aus langgestreckten (in Baurichtung) β -Körnern umgewandelt wurden. Korngrenzen dieser ehemaligen β -Körner sind noch deutlich zu erkennen (Abb.23).

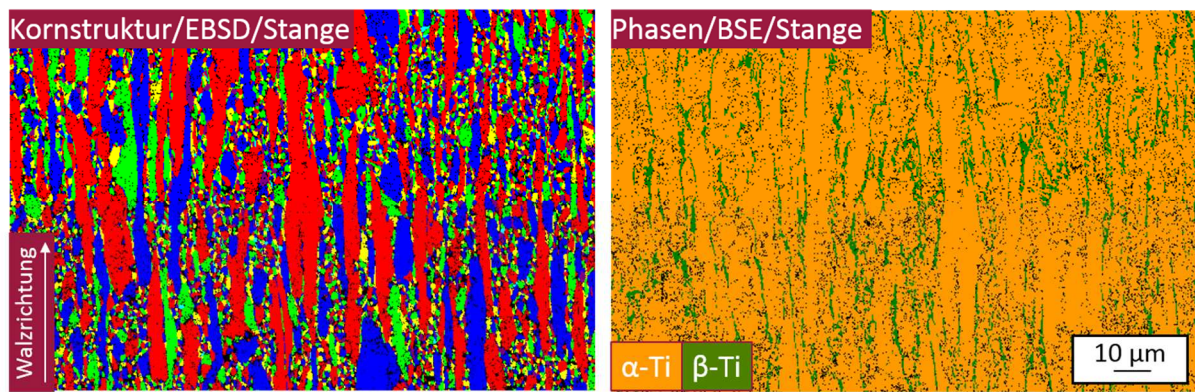


Abb. 22: Kornstruktur und Phasenerscheinung des gewalzten Stangenmaterials der Legierung Ti-6242.

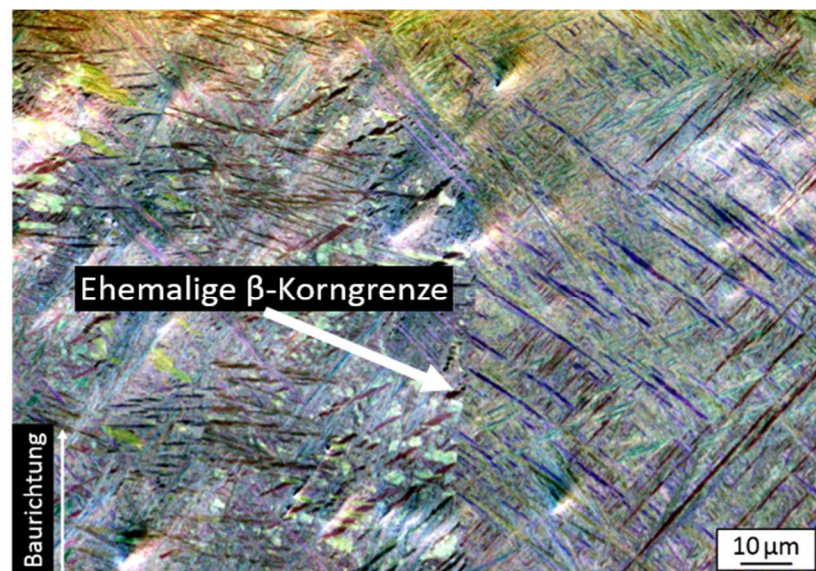


Abb.23: Gefüge der as-SLM Probe der Legierung Ti-6242, die α -Phase kristallisiert als Nadeln, in der Mitte des Bildes ist deutlich eine ehemalige Korngrenze von zwei Körnern der β -Phase zu erkennen (FSD, Orientierung in Falschfarbendarstellung).

Bei der mechanischen Charakterisierung durch Druckversuche erreicht das reine Stangenmaterial die höchste Festigkeit (ca. 1500 MPa) (Abb. 24). Durch die eingesetzte Wärmebehandlung wird die Druckfestigkeit zwar auf ca. 1350 MPa herabgesetzt, die Bruchdehnung jedoch um etwa 10 % auf 44 % erhöht. Die niedrigste Bruchdehnung und Festigkeit weist die as-SLM Probe auf, wohingegen die SLM SH500 Probe ähnliche Festigkeitswerte wie das Stangenmaterial erreicht, wenngleich die Dehnung geringer ist. Zusätzlich ist zu beobachten, dass beide SLM Proben eine deutlich erhöhte Stauchgrenze (teilweise mehr als 1000 MPa) im Vergleich zum Stangenmaterial aufzeigen.

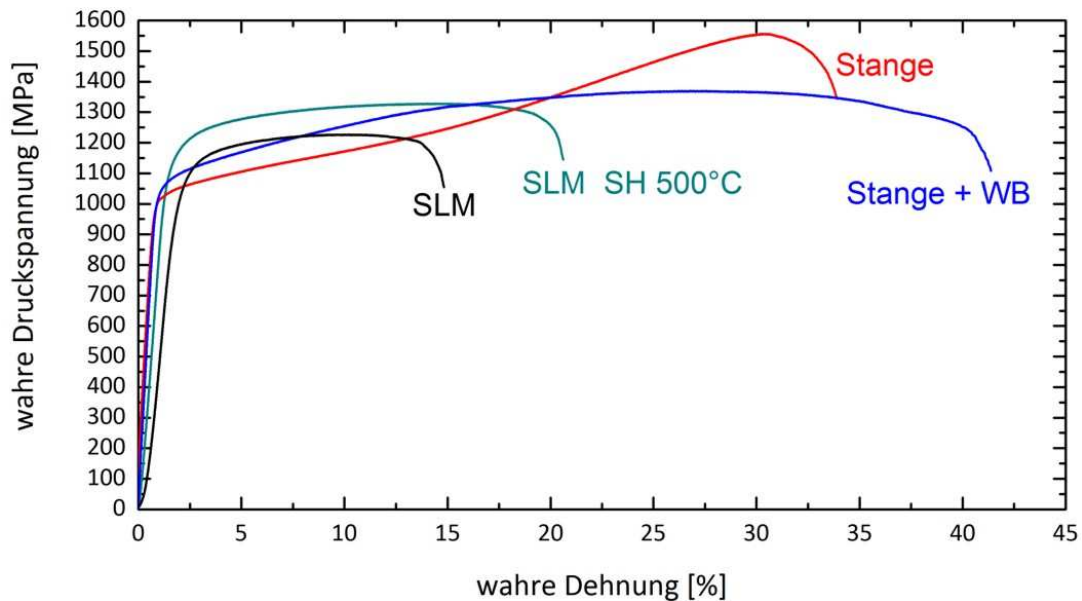


Abb. 24: Druckversuche der Legierung Ti-6242 nach unterschiedlichen Herstellungsarten.

4. Voraussichtlicher Nutzen (wissenschaftlich o. technisch),

Verwertbarkeit

4.1. Legierungsentwicklung

Im Rahmen der Legierungsentwicklung wurde eine Vielzahl von Zusammensetzungen erschmolzen und untersucht, wobei die meisten der Legierungen keine Verbesserungen der gewünschten physikalischen Eigenschaften hinsichtlich spezifischer Festigkeit zeigten. Eine der Legierungen mit kompositartiger Mikrostruktur kann jedoch auf Grund der gezeigten mechanischen Eigenschaften herausgestellt werden, da diese auf einem ähnlich hohen Niveau mit jenen anderer titanbasierter Legierungen aus aktuellen Publikationen liegen. Die erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse wurden auf der internationalen Konferenz „Euromat“ (20.-24.9. 2015 in Warschau, Polen) vor einem Fachpublikum präsentiert und diskutiert.

Einer industriellen Anwendung der entwickelten Legierungen stehen allerdings eine Reihe relevanter Einschränkungen entgegen. Das betrifft vorrangig die aufwendige Herstellung auf Grund der geringen Glasbildungsfähigkeit der Legierung sowie die bisher fehlende Steuerbarkeit des Volumenanteils, der Größe, der Verteilung und Morphologie der kristallinen Ausscheidungen. Des Weiteren sind durch die geringe Glasbildungsfähigkeit die geometrischen Dimensionen der herstellbaren Konstruktions-/Funktionsteile stark eingeschränkt, was wiederum die Anwendung deutlich limitiert. Darum kann zum jetzigen Zeitpunkt ein erheblicher wissenschaftlicher Erkenntnisgewinn für die hier untersuchten Legierungssysteme verzeichnet werden, die als Basis für fortführende Untersuchungen und Entwicklungen dienen können.

4.2. Selektives Laserstrahlschmelzen (SLM)

Die durchgeführten Laserstrahlschmelzversuche haben das große Potential dieses Herstellungsverfahrens aufgezeigt. Durch eine Art in-situ Wärmebehandlung auf Grund der Prozessierung bei Nutzung einer Substratheizung konnte die Festigkeit der Legierung Ti-5553 deutlich erhöht werden. Ebenso war ein Festigkeits- und Dehnungsanstieg bei der Legierung Ti-6242 im Vergleich zu ohne Substratheizung gebauten Proben zu verzeichnen. Da konventionell beide Legierungen einer umfangreichen Wärmebehandlung vor einer industriellen Anwendung unterzogen werden, liegt hier, hinsichtlich Energie- und Zeiteffizienz, ein deutlicher technologischer Vorteil. Gleichzeitig muss allerdings erwähnt werden, dass diese Art der Herstellung momentan noch eine Inhomogenität der Proben hinsichtlich der Phasenanteile (insbesondere bei der Legierung Ti-5553) in Abhängigkeit der Baujoblänge aufzeigt, sodass weitere Entwicklungsarbeit bis zur industriellen Umsetzung unabdingbar ist.

5. Sonstiges

5.1. Verwendung der Zuwendung/wichtigste Positionen d. Zahlenmäßigen Nachweises

Position	Betrag [€]
Titan-Blech	3097,49
Trennscheiben	5427,00
Zubehör Pulveraufbereitung	1983,17
Legierungsverdüsung	1796,00
Zubehör/Ersatzteile für SLM-Anlage	2775,40
Graphittiegel (therm. Analyse)	2612,90
Dienstreise (EUROMAT, Warschau)	1388,58

5.2. Erfolgte/geplante Veröffentlichungen

„Microstructure and mechanical properties of the near-beta titanium alloy Ti-5553 produced by selective laser melting“ (to be submitted)

“Processing of the near-beta titanium alloy Ti-5553 by selective laser melting” – Präsentation: Werkstoffwoche 2015, Dresden

6. Literaturverzeichnis

Kürzel	Publikation
[Ley02]	Leyens, C. und Peters, M.: Titan und Titanlegierungen, Wiley-VCH Weinheim, ISBN 978-3-527-30539-1 (2002)
[Geb98]	Gebert, A., Eckert, J. und Schultz, L., Effect of Oxygen on Phase Formation and Thermal Stability of Slowly Cooled $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ Metallic Glass, <i>Acta Mater.</i> 46 , 5475-5482 (1998).
[Hay00]	Hays, C.C., Kim, C.P. und Johnson, W.L., <i>Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation and Enhanced Plasticity of Bulk Metallic Glasses Containing in situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions</i> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> 84 , 13, 2901-2904 (2000).
[Küh02]	Kühn, U, Eckert, J., Mattern, N., Schultz, L.: <i>ZrNbCuNiAl Bulk Metallic Glass Matrix Composites Containing Dendritic bcc Phase Precipitates</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> 80 (14), 2478-2480 (2002).
[Hua07]	Huang, Y.J., Shen, J., Sun, J.F. und X.B. Yu: A new Ti–Zr–Hf–Cu–Ni–Si–Sn bulk amorphous alloy with high glass forming ability, <i>Journal of Alloys and Compounds</i> 427, 171-175 (2007)
[Par05]	Park, J.M., Chang, H.J., Han, K.H., Kim, W.T., Kim, D.H., Enhancement of Plasticity in Ti-rich Ti-Zr-Be-Cu-Ni Bulk Metallic Glasses, <i>Scripta Mat.</i> 53 , 1-6 (2005).
[Hof08]	Hofmann, D.C. et. al.: Development of tough, low density Ti-based BMG matrix composites with tensile ductility, <i>PNAS</i> 51 (105), 20136-20140 (2008)
[Zha98]	Zhang T., Inoue, A., Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization, <i>Mater. Trans. JIM</i> 39 , 10, 1001-1006 (1998).
[Ino99]	Inoue, A., Synthesis and Properties of Ti-Based Bulk Amorphous Alloys with a Large Supercooled Liquid Region, <i>J. Metastable and Nanocryst. Mater.</i> 2-6 , 307-314 (1999).
[Zha01]	Zhang T., Inoue A., Ti-based Amorphous Alloys with a Large Supercooled Liquid Region, <i>Mater. Sci. Eng. A304-306</i> , 771-774 (2001).
[He02]	He, G., Eckert J., Löser, W., Stability, Phase Transformation and Deformation Behavior of Ti-base Metallic Glass and Composites, <i>Acta Mat.</i> 51 , 1621-1631 (2003).
[He03]	He, G., Eckert J., Löser, W., Schultz, L., Novel Ti-base Nanostructure-Dendrite Composite with Enhanced Plasticity, <i>Nat. Mat.</i> 2 , 33-37 (2003).
[Gar13]	Gargarella, P. et. al.: Ti-Cu-Ni shape memory bulk metallic glass composites, <i>Acta Mater.</i> 61, 151-162 (2013)
[Sab12]	Sabol, J.C., et al., Localized tensile strain distribution and metallurgy of electron beam welded Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr titanium alloys. <i>Journal of Materials Processing Technology</i> , 2012. 212 (11): p. 2380-2385.
[Ger09]	Gerday, A.-F., Mechanical behavior of Ti-5553 alloy - Modeling of representative cells in ArGenCo. 2009, University of Liège: Liege p. 314.
[Ste04]	Stewart Veeck, D.L., Rodney Boyer, Robert Briggs, The Castability of Ti-5553 Alloy. <i>ADVANCED MATERIALS & PROCESS</i> , 2004.
[Bar09]	Bartus, S.D., Evaluation of Titanium-5Al-5Mo-5V-3Cr (Ti-5553) Alloy against Fragment and Armor-Piercing Projectiles. 2009, ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD WEAPONS AND MATERIALS RESEARCH DIRECTORATE.
[VSM05]	VSMPO, An Update on Properties and Application for Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, in International Titanium Association 2005: Scottsdale.
[Ode08]	Odenberger, E.L., R. Pederson, and M. Oldenburg, Thermo-mechanical material response and hot sheet metal forming of Ti-6242. <i>Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing</i> , 2008. 489 (1-2): p. 158-168.
[Ven08]	Venkataramani, G., K. Kirane, and S. Ghosh, Microstructural parameters affecting creep induced load shedding in Ti-6242 by a size dependent crystal plasticity FE model. <i>International Journal of Plasticity</i> , 2008. 24 (3): p. 428-454.
[Gu12]	Gu, D.D., et al., Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms. <i>International Materials Reviews</i> , 2012. 57 (3): p. 133-164.
[Kru04]	Kruth, J.-P., et al., Selective laser melting of iron-based powder. <i>Journal of Materials Processing Technology</i> , 2004. 149 (1): p. 616-622.

[Bou93]	Bourell, D.L., Selective laser sintering of metals and ceramics: D.L. Bourell et al (University of Texas at Austin, Texas, USA), Int J Powder Metallurgy, Vol 28, No 4, 1992, 369–382. Metal Powder Report, 1993. 48 (4): p. 47.
[Löb13]	Löber, L., et al., Selective laser melting of a beta-solidifying Ti-6Al-4V titanium alloy. Journal of Materials Processing Technology, 2014. 214 (9): p. 1852-1860.
[Pau13]	Pauly, S., et al., Processing metallic glasses by selective laser melting. Materials Today, 2013. 16 (1–2): p. 37-41.
[San16]	Sander, J., et al., Microstructure and properties of FeCrMoVC tool steel produced by selective laser melting. Materials & Design, 2016. 89 : p. 335-341.
[Das07]	Das, J.: Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, 2007
[Wan13]	Wang, G. et. al.: Ti-Cu- Zr-Fe-Nb ultra fine structure-dendrite composites with good mechanical properties and biocompatibility, Mat. Int. 23(6), 557-561 (2013)
[Lim10]	K.R. Lim et. al.: Enhancement of plasticity in Ti-based metallic glass matrix composites by controlling characteristic and volume fraction of primary phase, J. Mater.Res 11(25), 2183-2191 (2010)
[Hon13]	S.H. Hong et. al.: Combinatorial Influence of Bimodal Size of B2 TiCu Compounds on Plasticity of Ti-Cu-Ni-Zr-Sn-Si Bulk Metallic Glass Composites, Met. Mater. Trans. A 45A, 2376-2381 (2014)
[Wan08]	Wang, Y. and J.Xu: Ti (Zr)-Cu-Ni Bulk Metallic Glasses with Optimal Glass-Forming Ability and Their Compressive Properties, Met. Mater. Trans. A 39, 2990-2997, (2008)
[He04]	He, G., Eckert, J., Löser, W. und M. Hagiwara: Composition dependence of the microstructure and the mechanical properties of nano-ultrafine-structured Ti–Cu–Ni–Sn–Nb alloys, Acta Mater. 52, 3035-3046 (2004)
[Xie10]	Xie, K., Yao, K. and T.Huang: A Ti-based bulk glassy alloy with high strength and good glass forming ability, Intermetallics 18, 1837-1841 (2010)
[For13]	Fornell, J. et. al.: Improved plasticity and corrosion behavior in Ti–Zr–Cu–Pd metallic glass with minor additions of Nb An alloy composition intended for biomedical applications, Mater. Sci. Eng. A 559, 159-164 (2013)
[Yad10a]	Yadroitsev, I., et al., Single track formation in selective laser melting of metal powders. Journal of Materials Processing Technology, 2010. 210 (12): p. 1624-1631.
[Yad10b]	Yadroitsev, I. and I. Smurov, Selective laser melting technology: From the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape. Physics Procedia, 2010. 5 , Part B(0): p. 551-560.
[Wan06]	Wang, F., J. Mei, and X. Wu, Microstructure study of direct laser fabricated Ti alloys using powder and wire. Applied Surface Science, 2006. 253 (3): p. 1424-1430.
[Vra14]	Vrancken, B., et al., Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting. Acta Materialia, 2014. 68 (0): p. 150-158.
[Thi10]	Thijs, L., et al., A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V. Acta Materialia, 2010. 58 (9): p. 3303-3312.
[Mes08]	Messler, R.W., <i>Principles of Welding: Processes, Physics, Chemistry, and Metallurgy</i> . 2008: Wiley.
[TIM00]	TIMETAL® 6-2-4-2 MEDIUM-STRENGTH, ELEVATED TEMPERATURE ALLOY, T.M. Corporation, Editor. 2000.