



(11) **EP 1 851 350 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.08.2009 Patentblatt 2009/32**

(51) Int Cl.:  
**C22C 14/00 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **06707301.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2006/001790**

(22) Anmeldetag: **27.02.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2006/089790 (31.08.2006 Gazette 2006/35)**

(54) **VERFAHREN ZUM GIESSEN EINER TITANLEGIERUNG**

METHOD FOR CASTING TITANIUM ALLOY

PROCEDE DE MOULAGE D'UN ALLIAGE DE TITANE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **25.02.2005 EP 05004173**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.11.2007 Patentblatt 2007/45**

(73) Patentinhaber: **WALDEMAR LINK GmbH & Co. KG**  
**22339 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder: **BALIKTAY, Sevki**  
**14050 Berlin (DE)**

(74) Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll**  
**Patent- und Rechtsanwälte**  
**Rothenbaumchaussee 58**  
**20148 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-20/05106056 US-A- 4 612 066**  
**US-A- 5 226 982 US-A1- 2004 136 859**  
**US-A1- 2004 168 751**

- **DONACHIE ET AL: "Titanium, A Technical Guide" TITANIUM: A TECHNICAL GUIDE, 2000, Seiten 39-42, XP002330135**
- **CHIA-WEI LIN ET AL.: "Comparison among mechanical properties of investment-cast c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-15Mo-1Bi alloys" MATERIALS TRANSACTIONS, Bd. 45, Nr. 10, 2004, Seiten 3028-3032,**

**EP 1 851 350 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Gießen von Gegenständen aus einer  $\beta$ -Titanlegierung, genauer gesagt einer Titan-Molybdänlegierung.

**[0002]** Titanlegierungen erfreuen sich wegen ihrer zahlreichen vorteilhaften Eigenschaften einer immer größeren Beliebtheit. Insbesondere wegen ihrer guten chemischen Beständigkeit, auch unter hoher Temperatur, und ihres geringen Gewichts bei hervorragenden mechanischen Eigenschaften werden Titanlegierungen in all den Bereichen verwendet, in denen hohe Anforderungen an das Material gestellt werden. Wegen ihrer hervorragenden Biokompatibilität werden Titanlegierungen auch bevorzugt im medizinischen Bereich eingesetzt, insbesondere für Implantate und Prothesen.

**[0003]** Es sind verschiedene Methoden zur Formgebung von Titanlegierungen bekannt. Neben spanabhebender Verarbeitung sind das vor allem Gieß- und Schmiedeverfahren. Im Grunde sind Titanlegierungen Schmiedelegierungen, daher werden meist Schmiedeverfahren verwendet. Denn es hat sich gezeigt, dass Titanlegierungen schwierig zu gießen sind. Meist wird dieser Weg bei komplizierten Formen beschritten, jedoch führt dieser Weg zu Einschränkungen bei der Auswahl geeigneter Legierungen. Insbesondere zeigte sich, dass beim Giessen von  $\beta$ -Titanlegierungen nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt werden (US-A-2004/0136859).

**[0004]** Aus Donachie et al., Titanium, A Technical Guide, 2000, Seiten 39, 41, 42 sind verschiedene Schnitte der Wärmebehandlung von Titanlegierungen bekannt.

**[0005]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Gießverfahren für  $\beta$ -Titanlegierungen zu schaffen, das eine Herstellung auch komplexer Formen bei guten Materialeigenschaften erlaubt.

**[0006]** Die erfindungsgemäße Lösung liegt in einem Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0007]** Erfindungsgemäß ist bei einem Verfahren zum Gießen von Gegenständen aus einer  $\beta$ -Titanlegierung mit einem Molybdängehalt von 15% vorgesehen, dass die Legierung bei einer Temperatur von über 1770 °C geschmolzen wird, die aufgeschmolzene Legierung in eine dem herzustellenden Gegenstand entsprechende Gussform feingegossen wird, heißisostatisch gepresst wird, bei einer Temperatur von 760 °C-800 °C lösungsgelüht wird und anschließend abgeschreckt wird.

**[0008]** Unter Gegenstand wird vorliegend ein zur Endverwendung geformtes Produkt verstanden. Es kann sich beispielsweise im Gebiet der Luftfahrt um Teile für Triebwerke, Rotorlager, Flügelkästen oder andere Tragstrukturteile oder im Gebiet der Medizin um Endoprothesen, wie Hüftprothesen, oder Implantate, wie Platten und Stifte oder Dentalimplantate handeln. Der Begriff des Gegenstands im Sinne der vorliegenden Anmeldung umfasst nicht Barren, die zur Weiterverarbeitung durch Um-

formverfahren gedacht sind, also insbesondere nicht durch Kokillenguss hergestellte Ingots zur Weiterverarbeitung durch Schmieden.

**[0009]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine rationelle Herstellung von Gegenständen aus  $\beta$ -Titanlegierungen im Feingussverfahren erreicht. Die Erfindung schafft damit die Möglichkeit, die vorteilhaften Eigenschaften von  $\beta$ -Titanlegierungen, insbesondere seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften, mit den Vorteilen einer Herstellung von Gegenständen im Feingussverfahren zu kombinieren. Auch Gegenstände mit komplexen Formen, die durch herkömmliche Schmiedeverfahren nicht oder nicht sinnvoll hergestellt werden konnten, können dank der Erfindung aus einer  $\beta$ -Titanlegierung hergestellt werden. Damit erschließt die Erfindung dem für seine vorzüglichen mechanischen Eigenschaften sowie Biokompatibilität bekannten  $\beta$ -Titanlegierungen auch das Anwendungsfeld der komplex geformten Gegenstände.

**[0010]** Der Anteil des Molybdäns in der Legierung liegt bei 15%. Damit ergibt sich, eine ausreichende Stabilisierung der  $\beta$ -Phase bis in den Bereich der Raumtemperatur. Damit kann durch schnelles Abkühlen nach dem Feinguss eine metastabile  $\beta$ -Phase erreicht werden. Die Zugabe weiterer Legierungsbildner ist in der Regel entbehrlich. Insbesondere ist es nicht erforderlich, dass Vanadium oder Aluminium hinzugefügt wird. Der Verzicht darauf hat den bereits angesprochenen Vorteil, dass die von diesen Legierungsbildnern ausgehende Toxizität vermieden werden kann. Entsprechendes gilt für Bismut, das in seiner Biokompatibilität ebenfalls nicht an Titan heranreicht.

**[0011]** Es hat sich gezeigt, dass mit den bisher kaum für den Feinguss zu verwendenden  $\beta$ -Titanlegierungen dank der Erfindung sogar komplexere Formen hergestellt werden können als den bisher für den Feinguss verwendeten  $\alpha/\beta$ -Titanlegierungen, wie zum Beispiel TiA16V4. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein verbessertes Formfüllungsvermögen erreicht. So können dank der Erfindung beim Feinguss insbesondere scharfe Kanten mit höherer Qualität erzeugt werden. Auch die Neigung zur Bildung von Lunkern beim Feinguss ist dank des besseren Formfüllungsvermögens vermindert.

**[0012]** Zweckmäßigerweise wird zum Schmelzen der  $\beta$ -Titanlegierung eine Kaltwandtiegel-Vakuuminduktionsanlage verwendet. Mit einer solchen Anlage können die hohen Temperaturen, die für ein sicheres Schmelzen von Titan-Molybdänlegierungen zum Feingießen erforderlich sind, erreicht werden. So liegt der Schmelzpunkt von TiMo15 bei 1770 °C. Dazu ist noch ein Zuschlag von ca. 60 °C zweckmäßig, um ein sicheres Feingießen zu erreichen. Insgesamt muss so eine Temperatur von 1830 °C für TiMo15 erreicht werden.

**[0013]** Vorzugsweise erfolgt das heißisostatische Pressen bei einer Temperatur, die maximal so hoch wie eine Beta-Transustemperatur der Titan-Molybdänlegierung und minimal 100 °C unter der Beta-Transustempe-

ratur liegt.

**[0014]** Durch das heißisostatische Pressen wird ungünstigen Effekten aufgrund einer Anreicherung des Molybdäns in Dendriten unter Verarmung der Restschmelze entgegengewirkt, indem interdendritische Ausscheidungen in Lösung gebracht werden. Günstig ist eine Temperatur unterhalb der  $\beta$ -Transustemperatur, und zwar bis zu 100 °C darunter. Für eine Titanmolybdänlegierung mit 15 % Molybdänanteil haben sich Temperaturen im Bereich von 710 °C bis 760 °C, vorzugsweise von etwa 740 °C, bei einem Argondruck von etwa 1100 bis 1200 bar bewährt.

**[0015]** Für das Lösungsglühen haben sich Temperaturen von mindestens 700 °C bis zu 880 °C (nicht erfindungsgemäßer Bereich) bewährt, vorzugsweise im Bereich von 800 °C bis 860 °C (nicht erfindungsgemäßer Bereich). Zur Erzeugung einer Schutzgasatmosphäre wird vorzugsweise Argon verwendet. Damit wird eine Verbesserung der Duktilität der Legierung erreicht.

**[0016]** Zweckmäßigerweise erfolgt nach dem Lösungsglühen ein Abschrecken des Gegenstands durch Wasser. Vorzugsweise wird kaltes Wasser verwendet. Unter "kalt" wird hierbei die Temperatur von ungewärmtem Leitungswasser verstanden. Es hat sich gezeigt, dass das Abschrecken einen starken Einfluss auf die schließlich erreichten mechanischen Eigenschaften des Gegenstands ausübt. Es kann alternativ auch ein Abschrecken in Schutzgas erfolgen, beispielsweise durch eine Argonkühlung. Die damit erreichten Ergebnisse bleiben aber hinter den mit kaltem Wasser erreichten zurück.

**[0017]** Es kann zweckmäßig sein, den Gegenstand zum Abschluss noch zu härten. Hiermit kann bei Bedarf der Elastizitätsmodul etwas erhöht werden. Vorzugsweise geschieht dazu das Härten in einem Temperaturbereich von ca. 600 °C bis ca. 700 °C.

**[0018]** Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung erläutert, in der ein vorteilhaftes Ausführungsbeispiel dargestellt ist. Es zeigen:

Fig. 1 eine Tabelle mit mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen feingegossenen Titanlegierung;

Fig. 2 eine Abbildung des Mikrogefüges in einem Gusszustand unmittelbar nach dem Giessen;

Fig. 3 eine Abbildung des Mikrogefüges nach dem Hippen;

Fig. 4 eine Abbildung des Mikrogefüges nach dem Lösungsglühen mit anschließender Abschreckung; und

Fig. 5 eine Darstellung von Liquidus- und Solidustemperaturen für eine Titan-Molybdänlegierung.

**[0019]** Nachfolgend wird ein Weg zur Durchführung

des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

**[0020]** Ausgangsmaterial ist eine  $\beta$ -Titanlegierung mit einem Molybdänanteil von 15 % (TiMo15). Diese Legierung kann handelsüblich in Form von kleinen Barren (Ingots) erworben werden.

**[0021]** In einem ersten Schritt erfolgt ein Feinguss der zu gießenden Gegenstände. Zum Schmelzen und Gießen des TiMo15 ist eine Gießanlage vorgesehen. Vorzugsweise handelt es sich um eine Kaltwandtiegel-Vakuuminduktions-Schmelz- und Gießanlage. Mit einer solchen Anlage können die hohen Temperaturen, die für ein sicheres Schmelzen von TiMo15 zum Feingießen erforderlich sind, erreicht werden. Der Schmelzpunkt von TiMo15 liegt bei 1770 °C zuzüglich eines Zuschlags von ca. 60 °C für ein sicheres Feingießen. Insgesamt muss also eine Temperatur von 1830 °C erreicht werden. Das Feingießen der Schmelze erfolgt anschließend mittels an sich bekannter Verfahren, beispielsweise mit Wachs- und Keramikformen als verlorene Form. Derartige Feingusstechniken sind zum Feingießen von TiAl6V4 bekannt.

**[0022]** Wie man an der Abbildung (1000fache Vergrößerung) in Fig. 2 erkennen kann, bilden sich Dendriten und in interdendritischen Zonen zeigen sich erhebliche Ausscheidungen. Dies ist eine Folge der so genannten negativen Seigerung von Titan-Molybdänlegierungen. Dieser Effekt beruht auf dem speziellen Verlauf der Liquidus- und Solidustemperatur bei Titan-Molybdänlegierungen, wie er in der Fig. 5 dargestellt ist. Wegen des dargestellten Verlaufs der Schmelztemperaturen der flüssigen Phase ( $T_L$ ) und der festen Phase ( $T_S$ ) erstarren in der Schmelze zuerst die Bereiche mit hohem Molybdänanteil, wobei sich die in der Abbildung zu erkennenden Dendriten bilden. Als Folge davon verarmt die Restschmelze, d. h. ihr Molybdängehalt sinkt. Die interdendritischen Zonen haben im Gussgefüge einen Molybdängehalt von unter 15 %, wobei der Molybdängehalt auf Werte von ca. 10 % absinken kann. Als Folge der Molybdänverarmung fehlt in den interdendritischen Zonen eine ausreichende Menge an  $\beta$ -Stabilisatoren. Das hat zur Folge, dass sich lokal eine erhöhte  $\alpha/\beta$ -Umwandlungstemperatur einstellt, wodurch die in Fig. 2 zu erkennenden Ausscheidungen entstehen.

**[0023]** Es ist zweckmäßig, eine beim Gießen eventuell entstandene Randzone in Gestalt einer harten, spröden Schicht (sog.  $\alpha$ case) durch Beizen zu entfernen. Üblicherweise weist diese Schicht eine Dicke von ca. 0,03 mm auf.

**[0024]** Um dem ungünstigen Effekt der negativen Seigerung mit den Ausscheidungen in den interdendritischen Zonen entgegenzuwirken, werden die nach dem Feingießen von den Gießformen befreiten Gusskörper erfindungsgemäß einer Wärmebehandlung unterzogen. Dazu ist ein heißisostatisches Pressen (HIP) vorgesehen, und zwar bei einer Temperatur knapp unterhalb der  $\beta$ -Transustemperatur. Sie kann im Bereich 710 °C bis 760 °C liegen, vorzugsweise beträgt sie etwa 740 °C. Dabei gehen die unerwünschten Ausscheidungen in den

interdendritischen Zonen wieder in Lösung. Eine Vorauslagerung vor oder nach dem Hippen ist nicht erforderlich. Allerdings scheiden sich bei der Abkühlung nach dem Hippen wiederum feine sekundäre Phasen aus, und zwar bevorzugt in den ursprünglichen interdendritischen Zonen (siehe Fig. 3, 1000fache Vergrößerung). Das hat eine unerwünschte Versprödung des Materials zur Folge.

**[0025]** Aus diesem Grund weisen die Gegenstände nach dem Hippen eine nur geringe Duktilität auf.

**[0026]** Um die störenden Ausscheidungen zu beseitigen, werden die Gusskörper in einem Kammerofen unter Schutzgasatmosphäre (z. B. Argon) geglüht. Dazu wird ein Temperaturbereich von 760 °C bis 800 °C gewählt, bei einer Dauer von mehreren, meist zwei Stunden. Es besteht hierbei ein gegenläufiger Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Dauer, bei höherer Temperatur genügt eine kürzere Zeit und umgekehrt. Nach dem Lösungsglühen werden die Gusskörper mit kaltem Wasser abgeschreckt. In Fig. 4 (1000fache Vergrößerung) ist das Gefüge nach dem Lösungsglühen dargestellt. Man erkennt primäre  $\beta$ -Körner und innerhalb der Körner sehr feine interdendritisch angeordnete Ausscheidungen (siehe wolkenartige Ansammlung links oben in der Abbildung). Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren feingegossenen Gegenstände weisen in ihrer Kristallstruktur  $\beta$ -Körner mit einer mittleren Größe von mehr als 0,3 mm auf. Diese Größe ist typisch für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichte Kristallstruktur.

**[0027]** Die nach dem Lösungsglühen erreichten mechanischen Eigenschaften sind in der Tabelle in Fig. 1 wiedergegeben.

**[0028]** Man erkennt, dass der Elastizitätsmodul mit steigender Temperatur beim Lösungsglühen zurückgeht, und zwar auf Werte bis zu 60.000 N/mm<sup>2</sup>. Die Zähigkeitswerte verbessern sich mit abnehmender Festigkeit und Härte. So erreicht man nach zweistündigem Lösungsglühen bei 800 °C einen Elastizitätsmodul von 60.000 N/mm<sup>2</sup> bei einer Bruchdehnung von ca. 40 % und einer Bruchfestigkeit R<sub>m</sub> von ca. 730 N/mm<sup>2</sup>.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Gießen von Gegenständen aus einer  $\beta$ -Titanlegierung mit einem Molybdängehalt von 15%,

### gekennzeichnet durch

Schmelzen der Legierung bei einer Temperatur von über 1770 °C,  
Feingießen der aufgeschmolzenen Legierung in eine dem herzustellenden Gegenstand entsprechende Gussform, heißisostatisches Pressen, Lösungsglühen bei einer Temperatur zwischen 760°C und 800°C und anschließendes Abschrecken.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

### gekennzeichnet durch

Verwenden einer Kaltwandtiegel-Vakuuminduktionsanlage zum Schmelzen der  $\beta$ -Titanlegierung.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

### gekennzeichnet durch

Durchführen des heißisostatischen Pressens bei einer Temperatur, die maximal so hoch wie eine Beta-Transustemperatur der Titan-Molybdänlegierung und minimal 100 °C unter der Beta-Transustemperatur liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

### gekennzeichnet durch

ein Abschrecken mit vorzugsweise kaltem Wasser nach dem Lösungsglühen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

### gekennzeichnet durch

abschließendes Härten des Gegenstands.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

### gekennzeichnet durch

Durchführen des Härten bei einer Temperatur von 600 °C bis 700 °C.

## Claims

1. Process for casting objects from a  $\beta$ -titanium alloy with a molybdenum content of 15%,

### characterized by

melting the alloy at a temperature of over 1770°C, investment-casting the molten alloy into a casting mold corresponding to the object to be produced, hot isostatic pressing, solution annealing at a temperature between 760°C and 800°C and subsequent quenching.

2. Process according to Claim 1,

### characterized by

using a cold-wall crucible vacuum induction installation for melting the  $\beta$ -titanium alloy.

3. Process according to Claim 1 or 2,

### characterized by

carrying out the hot isostatic pressing at a temperature which is at most equal to a beta transus temperature of the titanium-molybdenum alloy and is no more than 100°C below the beta transus temperature.

4. Process according to one of the preceding claims,

### characterized by

quenching with preferably cold water following the solution annealing.

5. Process according to one of the preceding claims,  
**characterized by**  
final hardening of the object.
6. Process according to Claim 5, 5  
**characterized by**  
carrying out the hardening at a temperature of from  
600°C to 700°C.

10

## Revendications

1. Procédé de coulée d'objets d'un alliage de titane  $\beta$   
dont la teneur en molybdène est de 15 %, 15  
**caractérisé par** les étapes suivantes :
- fusion de l'alliage à une température supérieure à 1 770°C,
  - coulée fine de l'alliage en fusion dans un moule de coulée qui correspond à l'objet à fabriquer, 20
  - compression isostatique à chaud,
  - recuit de solubilisation à une température comprise entre 760°C et 800°C et
  - trempe finale. 25
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par**  
l'utilisation d'une installation d'induction sous vide à creuset à paroi froide pour la fusion de l'alliage de titane  $\beta$ . 30
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2,  
**caractérisé par** l'exécution de la compression isostatique à chaud à une température maximale aussi élevée que la température de transition bêta de l'alliage de titane et de molybdène et minimale à 100°C 35  
en dessous de la température de transition bêta.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par** une trempe de préférence à l'eau froide après le recuit de solubilisation. 40
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par** le durcissement final de l'objet.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé par** 45  
l'exécution du durcissement à une température de 600°C à 700°C.

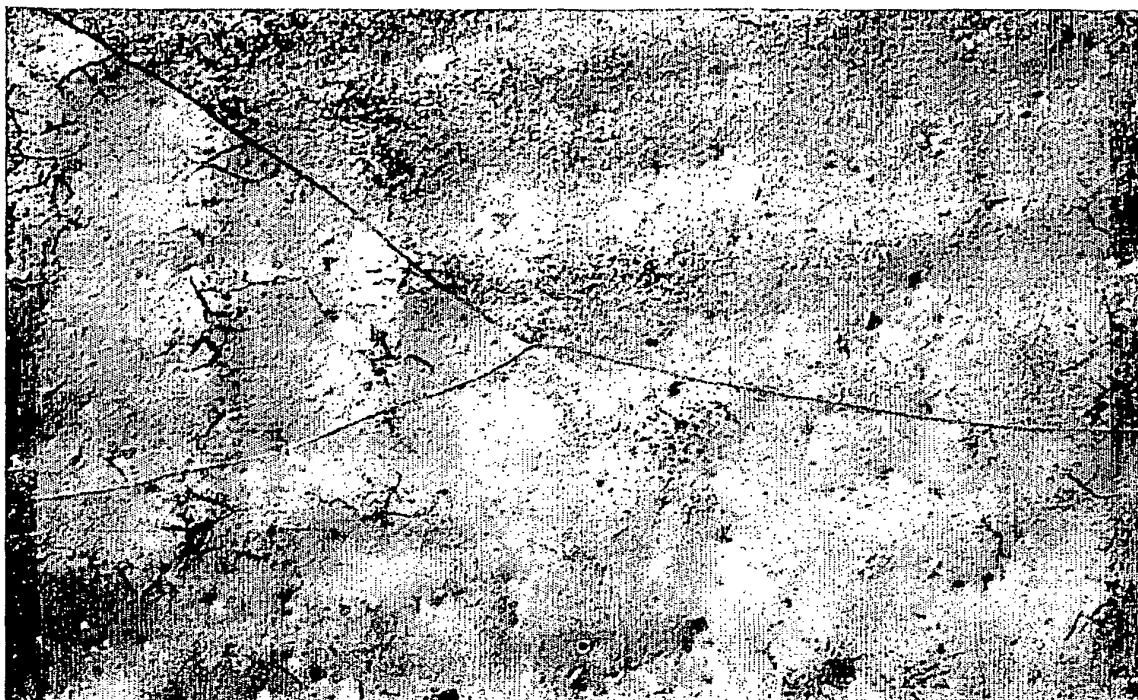
50

55

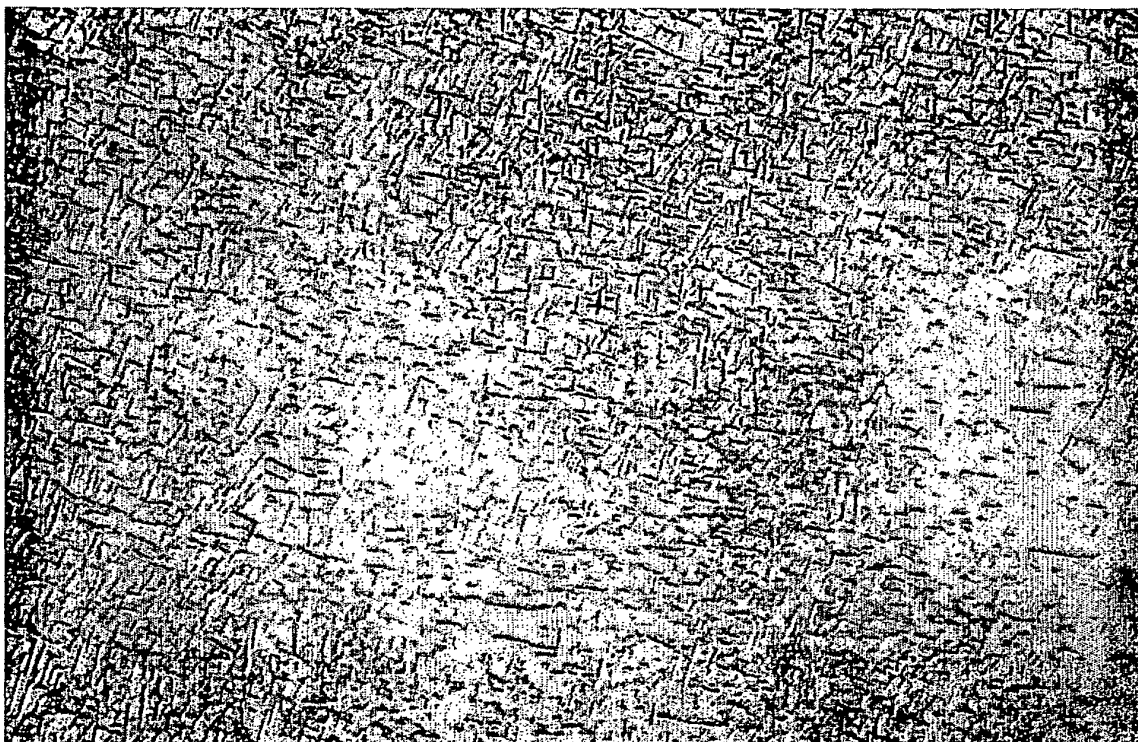
| Lösungstemperatur<br>[ °C] | Zugfestigkeit<br>Rm [N/mm2] | 0,2%-Dehngrenze<br>Rp<br>[N/mm2] | Bruchdehnung<br>A5 [%] | Brucheinschnürung<br>Z [%] | Elastizitätsmodul<br>E [kN/mm2] | Härte<br>HB30 |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------|
| 700 *                      | 920                         | 916                              | 2,1                    | 10                         | 68                              | 285           |
| 740 *                      | 841                         | 665                              | 7,5                    | 19,3                       | 66                              | 278           |
| 760                        | 790                         | 545                              | 18,5                   | 23,4                       | 65,4                            | 268           |
| 780                        | 735,3                       | 520                              | 27,4                   | 40                         | 63,7                            | 260           |
| 800                        | 725                         | 505                              | 37,6                   | 52                         | 59,4                            | 255           |

\*Vergleichsbeispiele

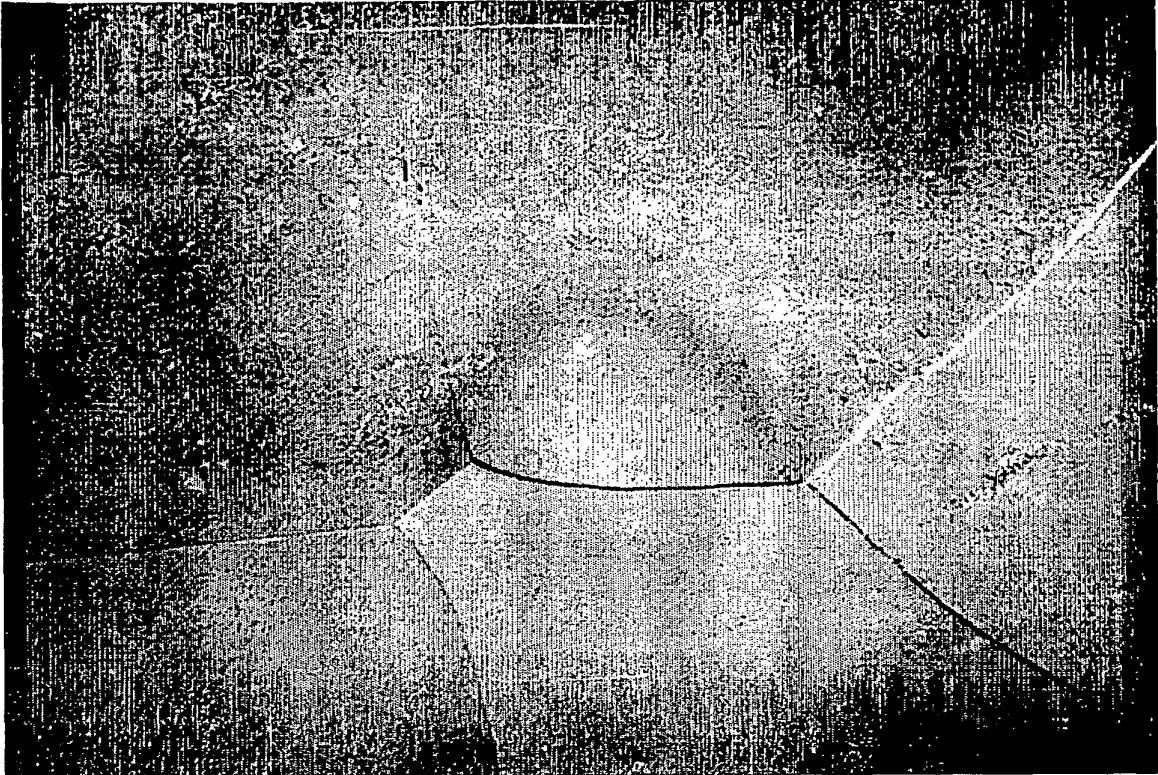
Fig. 1



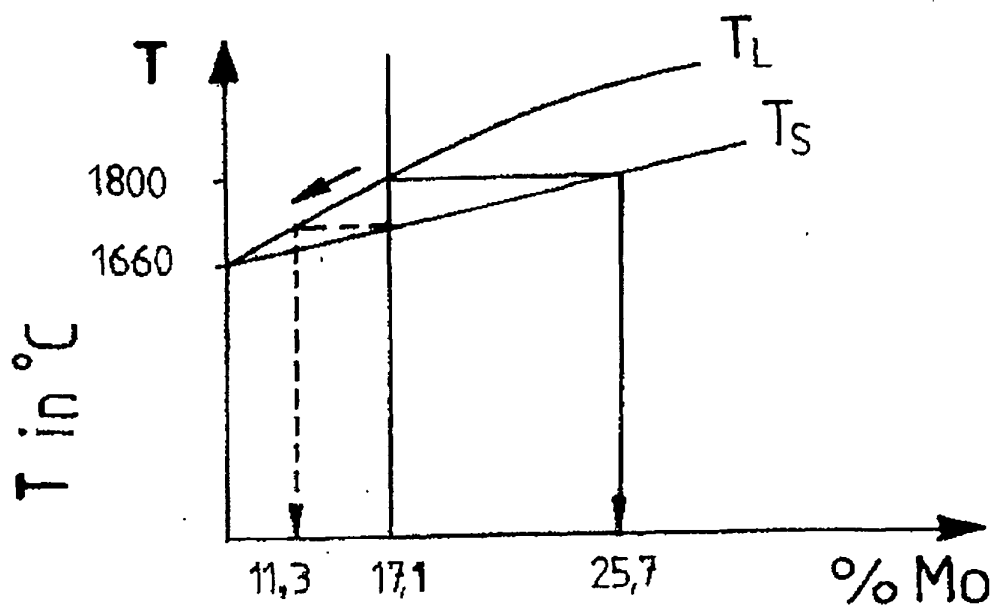
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 20040136859 A [0003]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **Donachie et al.** Titanium, A Technical Guide. 2000, 39, 41, 42 [0004]