

DECHEMA e.V. Karl-Winnacker-Institut
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Helmholzzentrum Dresden
Namen der Forschungsstelle(n)

16110 BG / 1 + 2 / 1
AiF-Vorhaben-Nr./GAG

01.04.2009 bis 30.11.2011
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.2009 bis 30.11.2011

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die

geförderten Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema: Unterdrückung der Sauerstoffversprödung von Titanlegierungen

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Frankfurt, 09.02.2012

Ort, Datum

Prof. M. Schütze

Unterschrift

Dresden, 06.02.2012

Ort, Datum

Prof. A. Kolitsch

Unterschrift

Zusammenfassung

Das Projekt sollte die Sauerstoffversprödung von Ti-Legierungen bei einem Einsatz in oxidierenden Hochtemperaturatmosphären verhindern. Hierzu wurde eine Aluminiumanreicherung in der Randzone mit dem Halogeneffekt kombiniert. Das Aluminium wurde vor allem mit dem Pulverpackverfahren eingebracht und zusätzlich Fluor durch Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³) bzw. ein Flüssigphasenverfahren eingebracht. Die behandelten Proben wurden bei erhöhten Temperaturen (600°C – 700°C) in Luft getestet.

Im abgelaufenen Projekt konnte einerseits auf die Ergebnisse der vorangegangenen Projekte AiF-Nr. 31 ZBG-ZUTECH, 104 ZBG und 176 ZBG, in denen Untersuchungen zum Halogeneffekt bei intermetallischen γ -TiAl-Legierungen (Al-Gehalte zwischen 40 – 50 Atom%) durchgeführt worden waren, zurückgegriffen werden. Die bei TiAl gefundenen Implantationsparameter konnten auch auf die alitierten Ti-Legierungen (Al-Gehalte < 10 Atom%) angewendet werden. Das Alitieren durch einen Pulverpackprozess ist auch bei relativ niedrigen Temperaturen von 600°C sehr gut möglich, was in einem Vorgängerprojekt nachgewiesen werden konnte (AiF-Nr. 252 ZBG).

Die Dicke der gebildeten TiAl₃-Diffusionsschicht konnte auf kleiner als 5µm abgesenkt werden, ohne die guten Hochtemperaturschutzeigenschaften zu beeinträchtigen. Eine zusätzliche Fluorierung verbessert diese Eigenschaften noch. Eine alleinige Alitierung bzw. Fluorierung verhindert die Sauerstoffeindiffusion während der Hochtemperaturexposition bei den untersuchten Titanlegierungen nicht.

Als ein weiteres Alitierungsverfahren kann das Sputtern für plane Proben eingesetzt werden, wobei je nach Wahl des Targetmaterials sowohl reine Al-Schichten als auch abwechselnd Ti/Al-Mischschichten und intermetallische Ti_xAl_y-Schichten produziert werden können.

Zusätzlich zur Ionenimplantation von Fluor kann die Fluorierung auch durch einen Flüssigphasenprozess erfolgen. Hierbei wird die Probe mit einer flüssigen, fluorhaltigen Verbindung behandelt, welche bei der Hochtemperaturlagerung zersetzt wird. Das freiwerdende Fluor reagiert mit dem Aluminium aus der Diffusionszone, so dass der Fluoreffekt auf diesem Wege erreicht wird.

Neben der verbesserten Oxidationsbeständigkeit im untersuchten Temperaturbereich verhindern die aufgetragenen Schutzschichten zusätzlich die Eindiffusion von Sauerstoff in das Substrat, welches zu einer Versprödung der Randbereiche und somit vorzeitigem mechanischen Versagen von Titanbauteilen führen würde. Unbehandelte Titanproben weisen nach Oxidation an Luft eine durch gelösten Sauerstoff deutlich aufgehärtete Oberflächenrandzone auf im Gegensatz zu den durch Alitieren und F-Fluorierung behandelten Proben nach gleicher Exposition.

Untersuchte Turbinenschaufeln als Beispiele für reale Bauteile sind homogen mit einer intermetallischen TiAl₃-Schicht nach Pack bedeckt, so dass dieses Verfahren auch für komplexere Geometrien angewendet werden kann. Nach Oxidation sind diese Proben durch eine Aluminiumoxidschicht geschützt.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Ziele:

Die Ziele des beantragten Fortsetzungsprojektes bestanden darin, die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit von reinem Titan und von technischen Legierungen auf Ti-Basis durch eine Aluminiumanreicherung in einem möglichst schmalen Oberflächenrandbereich deutlich zu steigern und gleichzeitig eine Barriere gegen die Aufnahme von Sauerstoff zu erzielen. Die Barrierewirkung wurde durch eine nachgelagerte Fluorierung zusätzlich verstärkt.

Ergebnisse:

Durch das Pulverpackverfahren wurde eine dünne aluminiumreiche intermetallische $TiAl_3$ -Diffusionszone auf den verschiedenen Titanlegierungen erzielt. Diese Schicht bildet bei Hochtemperaturoxidation in oxidierenden Atmosphären eine sehr dünne Aluminiumoxidschicht. Durch Interdiffusion mit dem Substrat bilden sich weiterhin weniger Al-reiche intermetallische Phasen ($TiAl_2$, $TiAl$ und Ti_3Al). Die Phasen mit Aluminiumgehalten über 60% sind sehr spröde und können beim Abkühlen von der Einsatztemperatur Risse bilden, daher müssen die Schichten sehr dünn gehalten werden. Diese Risse werden zwar bei erneuter Oxidation mit Aluminiumoxid verschlossen, können aber unter zyklischer Beanspruchung negative Auswirkungen haben. Die Phasen $TiAl$ und Ti_3Al zeigen dieses Verhalten nicht. Bei den durch Variation der Packprozessparameter erzielten dünnen $TiAl_3$ -Schichten ($< 5\mu m$) wurden keine Risse gefunden. Fluor ist das beste Dotierungselement für den Halogeneffekt bei Titanaluminiden, daher wurden alitierte Proben zusätzlich mit Fluor behandelt. Eine Fluorierung alitierter Titanproben kann durch unterschiedliche Verfahren, z.B. einen Flüssigphasenprozess oder durch Plasma-Immersion-Ionen-Implantation erfolgen. Unbehandelte Titanproben zeigen nach Hochtemperaturoxidation eine Sauerstoffindiffusion in die Randzone, welche dadurch deutlich aufgehärtet ist. Behandelte, d.h. alitierte plus fluorierete, Proben zeigen diese Aufhärtung im Randbereich nicht. Die besten Ergebnisse, d.h. das beste Oxidationsverhalten ohne Sauerstoffaufnahme, wurden mit Proben erzielt, die zuerst mit dem Pulverpackverfahren alitiert und anschließend mit PI^3 fluoriert worden waren.

Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Die Einsatzmöglichkeiten dieser Legierungsklasse werden durch Erhöhung der Hochtemperaturbeständigkeit auf Temperaturen bis ca. $600^\circ C$ deutlich ausgeweitet. Das Ersetzen der bei erhöhten Temperaturen herkömmlich genutzten schwereren Hochtemperaturstähle oder Nickelbasissuperlegierungen (Dichte bis ca. 9 g/cm^3) durch Titanbauteile (Dichte ca. 4.5 g/cm^3) in bestimmten Hochtemperatureinsatzgebieten (z.B. Verdichterschaufeln in Flugtriebwerken, Heißgasventilatoren, ...) würde höhere Drehzahlen und schnelleres Anfahren bzw. Anhalten ermöglichen. Als weiterer Vorteil würde der Energieaufwand verringert, was gerade unter Berücksichtigung der Klimadiskussion und des Umweltschutzes erstrebenswert ist. Auch unter ökonomischen Gesichtspunkten ist die Reduzierung des Treibstoffverbrauchs als Pluspunkt für die Verwendung dieser Materialien anzusehen.

Nutzen für kleinere und mittlere Unternehmen (KMU)

Die Herstellung von Titanlegierungen bzw. deren Oberflächenveredelung erfolgt überwiegend von kleinen und mittleren Unternehmen. Die Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten dieser Legierungen in z.B. der Luft- und Raumfahrtindustrie bedeutet eine Ausweitung der Absatzmärkte für diese Unternehmen. Die am Projekt beteiligten kleinen Implantationsbetriebe können ihre umfangreichen Erfahrungen mit dem PI^3 -Verfahren z.B. aus der Halbleitertechnik nun auf neue Bereiche ausdehnen. Die Ergebnisse des

Projektes bedeuten einen Wettbewerbsvorsprung für die deutschen KMUs, da eine Kombination von Aluminiumanreicherung und Halogeneffekt außerhalb Deutschlands nicht untersucht wird.

Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Kenntnisstand
2. Experimentelles.
3. Ergebnisse und Diskussion
 - 3.1 Ergebnisse der Forschungsstelle 1
 - 3.1.1 Pulverpackalitieren
 - 3.1.2 Oxidationsversuche
 - 3.1.3 Untersuchungen an realen Bauteilen
 - 3.1.4 Härtemessungen
 - 3.1.5 Mechanische Versuche
 - 3.2 Ergebnisse der Forschungsstelle 2
 - 3.2.1 Gemeinsames Sputtern von Al und Ti
 - 3.2.2 Implantation von F aus einem $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ -Plasma in Al/Ti-Strukturen
 - 3.2.3 Anlage zur gemeinsamen MS/ PI^3 -Behandlung
4. Zusammenfassung
5. Literatur

1. Einleitung und Kenntnisstand

Titan ist das zehnthäufigste Element in der Erdkruste. Es kommt allerdings nicht in ge-diegener Form, d.h. elementarer Form, vor. Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauer-stoff wird es in oxidischer Form z.B. Titaneisenerz (Ilmenit) oder Titandioxid (Rutil) ge-funden. Ausgehend von diesen Verbindungen wird metallisches Titan über den Krollpro- zess gewonnen, wobei die Erze mit Chlor zu $TiCl_4$ umgewandelt werden, welches dann mit geschmolzenem Magnesium zu Titan reagiert. Dieser Titanschwamm muss zur Wei- terverarbeitung noch in einem Vakuumlichtbogen umgeschmolzen werden. Die weltwei- te Titanproduktion betrug 2005 ca. 7 Mio. t.

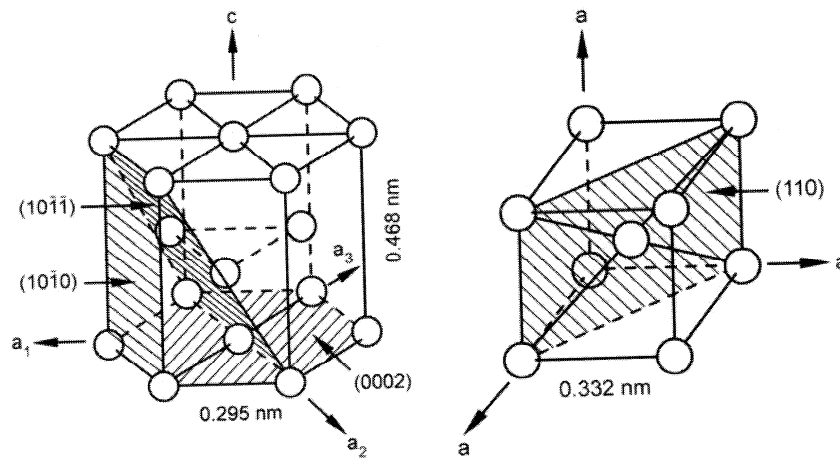
Titan findet in vielen Bereichen als Strukturwerkstoff Anwendung. Das spezifische Ge- wicht von reinem Titan beträgt 4.5 g/cm^3 . Somit wird Titan noch den Leichtmetallen zu- gerechnet. Die Dichte beträgt ungefähr nur die Hälfte von Nickellegierungen. In Tabelle 1 sind einige ausgewählte Eigenschaften von Titan im Vergleich mit Aluminium, Stählen und Ni-Legierungen aufgelistet.

Eigenschaften	Ti	Al	Ni	Fe
Dichte [g/cm^3]	4.5	2.7	7.9-9.1	7.7-7.9
E-Modul bei RT [GPa]	115	72	200	215
Streckgrenze [MPa]	1000	500	1000	1000
Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	1670	660	1455	1538

Tabelle 1: Vergleich einiger Eigenschaften von Al, Fe, Ni und Ti [1]

Aufgrund seiner geringen Dichte und guten mechanischen Eigenschaften (Tab.1) wird Titan häufig in der Luft- und Raumfahrtindustrie eingesetzt [1, 2]. Sein geringes spezifi- sches Gewicht spielt unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten eine im- mer wichtigere Rolle. Unter Berücksichtigung weiterhin steigender Energiekosten und Reduktion des Schadstoffausstoßes erhält die Verwendung leichter Materialien eine zu- nehmende Bedeutung. Hier sei auf das „Kyoto-Protokoll“ verwiesen, das eine Reduzie- rung des weltweiten CO_2 -Ausstoßes zum Ziel hat und das Deutschland ratifiziert hat [3]. Große Bedeutung besitzen Titan und seine Legierungen auch in der chemischen Indust- rie, was auf die extrem hohe Korrosionsbeständigkeit in vielen flüssigen Medien zurück- zuführen ist. Diese Korrosionsbeständigkeit beruht auf der Bildung einer schützenden Titanoxidschicht (TiO_2 , Rutil).

Titan kommt in zwei Modifikationen vor, als hexagonales α -Titan bei RT und kubisches β -Titan bei HT. Die Umwandlungstemperatur (β -Transus) beträgt 882°C . Niedriglegierte Ti-Legierungen werden in drei Klassen eingeteilt, α -, $\alpha + \beta$ - und β -Legierungen. Die Le- gierungselemente werden danach eingeteilt, welche Modifikation sie stabilisieren. Al, B und C, um nur einige zu nennen, stabilisieren die α -Phase. Dagegen stabilisieren z.B. Cr, Fe, oder V die β -Phase. Durch geeignete Wahl der Legierungselemente lassen sich die gewünschten Eigenschaften einstellen. Die α -Legierungen besitzen eine bessere Hochtemperaturbeständigkeit, während die β -Legierungen besseres Kriechverhalten aufweisen. Viele Legierungen sind so zusammengesetzt, dass beide Modifikationen ne- beneinander vorliegen und so die guten Eigenschaften kombiniert werden.



Abbildungen 1 + 2: Elementarzellen von α -Titan (links) und von β -Titan (rechts) [1]

Ein Einsatz von Ti bzw. Ti-Legierungen ist kurzfristig bis zu einer Temperatur von ca. 600°C möglich. Ohne weitere Maßnahmen können konventionelle Ti-Legierungen unter Oxidations- und Korrosionsgesichtspunkten aber keinesfalls bei Temperaturen oberhalb von ca. 500°C längerfristig eingesetzt werden, da die gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit durch die Schutzwirkung einer TiO_2 -Deckschicht (Passivierung) nur bei Temperaturen kleiner als ca. 500°C wirksam ist. Oberhalb dieser Temperatur ist das durch Oxidation an Luft gebildete TiO_2 auf der Metalloberfläche stark fehlgeordnet, so dass der Sauerstoffzutritt zum Metall durch Sauerstoffdiffusion in der Oxidschicht ohne größere Behinderungen stattfinden kann und das Metall schnell oxidiert wird. Das Zulegieren weiterer Elemente wie Al, Sn, Zr, usw. ermöglicht eine Erhöhung der Einsatztemperatur. Forschungen in dieser Richtung führten u.a. zu der Legierung Ti-1100 (Ti-6Al-2.75Sn-4.0Zr-0.5Mo-0.45Si in Gew.%) [4]. Das Zulegieren in das gesamte Bauteil führt jedoch oft zu einer Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften, was bestimmte Einsatzbereiche ausschließt. Eine Behandlung der Bauteiloberfläche ist daher zu bevorzugen, da die Bauteile in der Regel in ihrer Struktur, ihrem Gefüge und ihren mechanischen Eigenschaften für die bestimmten Einsatzgebiete optimiert sind und reine Oberflächenmaßnahmen diese nicht negativ verändern.

Ein weiteres Problem von Titan und seinen Legierungen besteht in der hohen Sauerstofflöslichkeit. In reinem Titan können sich bis zu 14.5 Gew.% Sauerstoff lösen. Die α_2 -Phase Ti_3Al lagert bei Temperaturen oberhalb von ca. 300°C sogar bis zu 25 Gew.% Sauerstoff ein. In den Randbereichen des Metalls reichert sich auf Grund der hohen Sauerstoffdiffusion durch das TiO_2 der Sauerstoff an, was zu einer starken Versprödung dieser Randbereiche führt [5].

In Abbildung 3 sind schematisch Querschnitte der Oxidschichten und der Sauerstoffdiffusionszone auf Titan und Titanaluminiden gezeigt [6]. Die Dicke der Sauerstoffdiffusionszone nimmt mit zunehmendem Al-Gehalt im Substrat ab. Unterhalb der intermetallischen TiAl-Phase wird schließlich durch die Bildung einer geschlossenen, temporär schützenden (Teil-) Deckschicht aus Al_2O_3 mit sehr geringer Fehlordnung und der geringen Sauerstofflöslichkeit in TiAl keine nennenswerte Sauerstoffdiffusionszone mehr beobachtet.

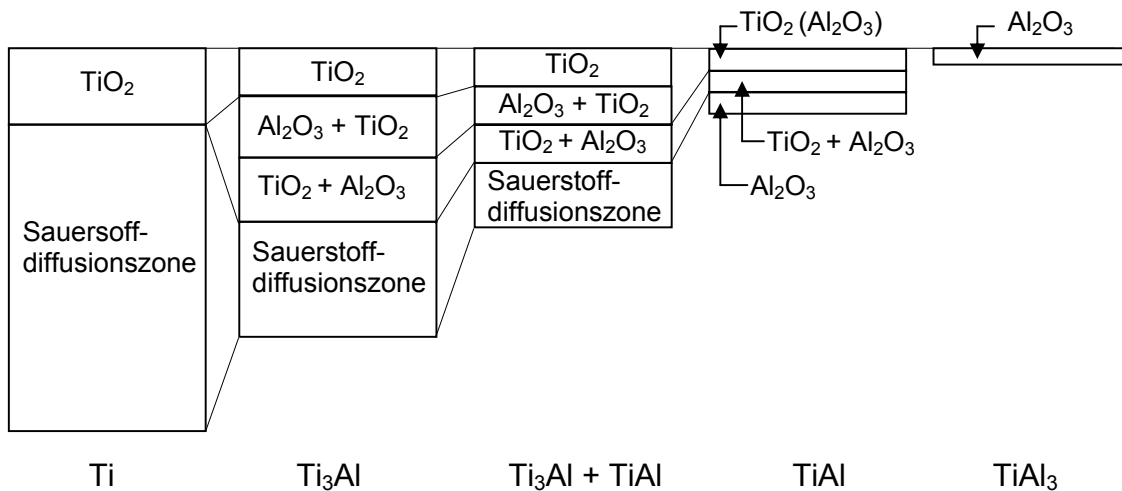


Abbildung 3: Schemata der Oxidschichten und der Sauerstoffdiffusionszone auf Ti und Titanaluminiden [6].

Die Al_2O_3 -Schicht auf TiAl weist nur eine temporäre Schutzwirkung auf, da aufgrund der thermodynamischen Stabilitäten von Aluminium- und Titanoxid beide Oxide parallel gebildet werden [7]. Wie oben angeführt ist TiO_2 bei Temperaturen oberhalb von 500°C stark fehlgeordnet, so dass die Oxidationsbeständigkeit von TiAl oberhalb von ca. 750°C nicht mehr gewährleistet ist, da die Al_2O_3 -Barriere mit fortdauernder Oxidation aufgelöst wird [8]. Der Halogeneffekt bietet hier die gute Möglichkeit die Al_2O_3 -Schutzschicht ohne störendes TiO_2 selektiv zu bilden und auch für lange Einsatzzeiten zu stabilisieren [9].

Eine weitere Einschränkung für Titanbauteile besteht bei Temperaturen oberhalb von ca. 500°C . In diesem Temperaturbereich kann bei hohen Sauerstoffpartialdrücken ein katastrophales Versagen von Ti-Bauteilen innerhalb von sehr kurzen Zeiträumen durch so genanntes Titanfeuer auftreten [10]. Das Titanfeuer wird durch die hohe Affinität des Titans zu Sauerstoff ausgelöst, sobald in lokalen Bereichen des Bauteils eine erhöhte Temperatur auftritt [11]. Die Bildung einer TiAl-Schutzschicht durch Al-Eindiffusion in die oberflächennahe Metallrandzone würde auch diesen Versagensmechanismus unterbinden, da TiAl unempfindlich gegen Titanfeuer ist [12].

In der Literatur werden verschiedene Verfahren aufgelistet, um Ti-Legierungen bzw. Titanaluminide zu beschichten [13]. Diese Verfahren beruhen bei Titan in der Regel aber nicht auf dem kostengünstigen Pulverpackverfahren sondern auf physikalischen Abscheidungsprozessen wie z.B. der PVD (Physical Vapor Deposition).

Grundsätzlich bewirkt die Anreicherung von Aluminium in der Metallrandzone auf Konzentrationen über 35at.% die Bildung der intermetallischen γ -TiAl-Phase, welche wesentlich resistenter gegenüber Sauerstoffversprödung sowie Titanfeuer und außerdem bis zu 750°C oxidationsbeständig ist. Bei reinem Titan bzw. Titanlegierungen mit niedrigen Al-Gehalten tritt bereits bei Temperaturen deutlich unter 600°C trotz der generellen Oxidationsbeständigkeit ein massives mechanisches Problem durch Sauerstoffversprödung auf.

Zusätzlich zu den Erfahrungen mit dem Pulverpackverfahren bei Stählen bestehen bei der Forschungsstelle 1 umfangreiche Erfahrungen mit dem Halogeneffekt bei Titanaluminiden. Dieser Effekt wird auch auf die Oberflächen von behandelten Ti-Legierungen mit kaum oder keinem Al übertragen, um die Schutzwirkung durch eine „perfekte“ Al_2O_3 -Deckschicht zu gewährleisten bzw. die Bildung dieser Schicht bereits bei einem sehr dünnen TiAl-Oberflächenreservoir zu ermöglichen. Der Halogeneffekt bewirkt anstelle der Bildung einer weniger schützenden Mischoxid-/Nitridschicht (TiO_2 , Al_2O_3 , TiN) auf unbehandeltem TiAl bei der Hochtemperaturoxidation an Luft die Bildung einer schützenden Al_2O_3 -Deckschicht [14].

In ersten Versuchen konnte gezeigt werden, dass sich durch einen Pulverpackprozess, bei dem Al in Ti- und Ti_3Al -Proben eindiffundiert wurde, z.B. auf Ti_3Al eine sehr dünne ca. $15\ \mu\text{m}$ dicke Diffusionszone aus der Phase TiAl_3 erzielen lässt (Abb. 4). Die Ergebnisse für die anderen Legierungen mit weniger Al sind ähnlich.

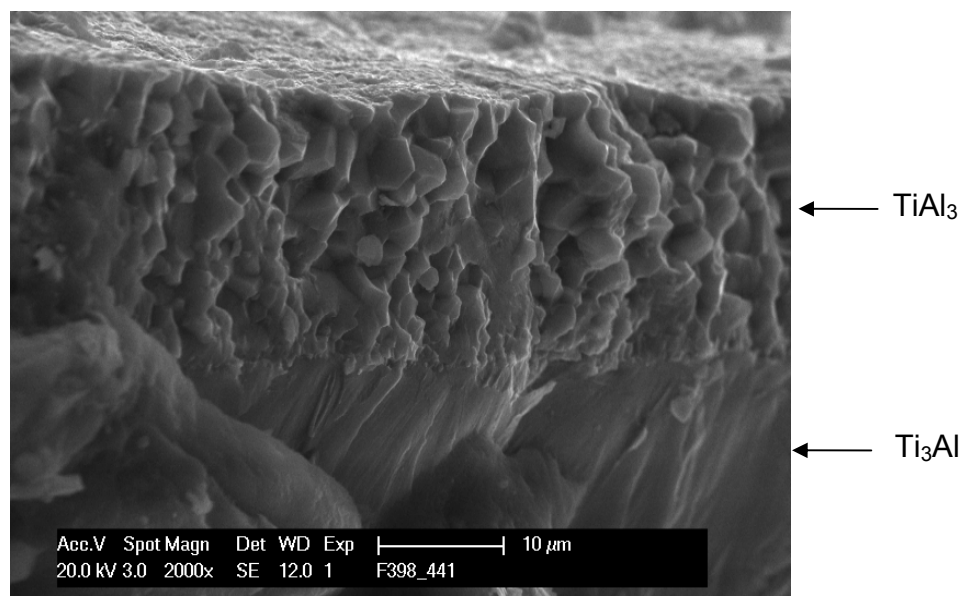


Abbildung 4: REM-Bild der TiAl_3 -Schicht auf Ti_3Al -Substrat nach Al-Pulverpack ohne thermische Nachbehandlung

Durch eine thermische Nachbehandlung wird diese Phase durch Einwärtsdiffusion von Al und Auswärtsdiffusion von Ti zuerst in TiAl_2 umgewandelt. Experimente mit stöchiometrischem TiAl zeigten, dass falls diese Behandlung an Luft erfolgt, zeitgleich eine schützende Al_2O_3 -Deckschicht gebildet wird (Abb. 5).

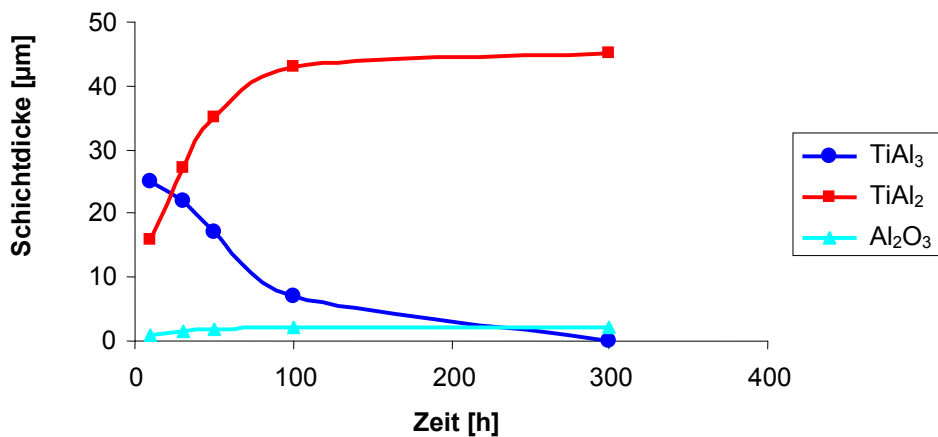


Abbildung 5: Umwandlung der primären TiAl₃-Phase in TiAl₂ auf TiAl-Substrat sowie Bildung der schützenden Al₂O₃-Deckschicht durch eine thermische Nachbehandlung bei 900°C in synthetischer Luft [15]

Die TiAl₂-Phase besitzt eine sehr hohe Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit und deutlich bessere mechanische Eigenschaften als die TiAl₃-Phase [15]. Bei Oxidation an Luft bildet sich eine dünne, sehr langsam wachsende Aluminiumoxidschicht (α -Al₂O₃, Korund), welche die Diffusion von Sauerstoff und Wasserstoff in das darunter liegende Substrat verhindert, so dass keine Versprödung mehr eintreten kann. Die mechanischen Eigenschaften der Ti-Bauteile werden praktisch nicht beeinflusst, da sich die Behandlung nur auf einen schmalen Oberflächenrandbereich beschränkt. Der Einsatz von Ti-Bauteilen in Bereichen, bei denen bisher die Gefahr der Sauerstoffversprödung oder verstärkter Oxidation und somit des Versagens gegeben ist (z.B. in Flugzeugtriebwerksabschnitten), würde grundsätzlich möglich.

Die Ziele des Projektes waren eine Verhinderung der Sauerstoffeindiffusion in den Randbereich von Ti-Proben während der Hochtemperaturreexposition durch eine möglichst dünne optimierte Oberflächenrandzone. Hierzu wurden Ti-Proben in der Oberfläche mit Aluminium angereichert und zusätzlich mit Fluor behandelt. Die Hochtemperaturbeständigkeit von Titan bzw. technischen Ti-Legierungen in oxidierenden Atmosphären sollte somit deutlich verbessert werden.

2. Experimentelles

Werkstoffe

Die folgenden Legierungen wurden untersucht (Tab. 2).

α -Ti	Ti-0.3O-03-Fe
Ti 6242	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si
Ti 6246	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo
IMI 834	Ti-5.8%Al-4%Sn-3.5%Zr-0.7%Nb-0.5%Mo-0.3%Si
Ti 64	Ti-6Al-4V
Ti ₃ Al	Ti-16Al

Tabelle 2: Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen (Gew.%)

Probenpräparation

Laborproben der unterschiedlichen Legierungen wurden durch Heraustrennen von 10 x 10 x 1 mm großen Stücken aus Blechen, Scheiben und Stangen hergestellt. Diese Proben wurden vor einer weiteren Behandlung mit SiC-Papier auf 1200 oder 4000 grit geschliffen. Nach dem Schleifen wurden die Proben mit destilliertem Wasser gespült, im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Weiterhin wurden größere Proben (50 x 5 x 5 mm) der Legierung IMI 834 wie erhalten verwendet. Die präparierten Proben und Proben im Ausgangszustand wurden schließlich ohne weitere Behandlung oxidiert, bzw. alitiert, durch einen Flüssigphasenprozess mit Fluor behandelt oder mittels PI³ mit Fluor implantiert. Das Oxidationsverhalten der unterschiedlichen Proben bei erhöhten Temperaturen wurde ermittelt. Alitierte Proben wurden zusätzlich mit Fluor behandelt bzw. auch zuerst mit Fluor implantiert und dann mit Al angereichert, um den kombinierten Effekt zu beobachten.

Thermogravimetrische Analyse

Die Oxidationskinetiken der Materialien wurden sowohl für unbehandelte Proben als auch für solche nach Alitierung, nach Halogenbehandlung und nach Kombination beider durch isotherme, thermogravimetrische Untersuchungen (Thermogravimetric Analysis, TGA) ermittelt. Die Proben werden hierbei in speziellen mit einer Feinwaage verbundenen Quarzglashalterungen fixiert. Die Änderung der Masse der Proben während eines Versuchs konnte somit kontinuierlich ermittelt und in graphischer Form ausgewertet werden. Die Versuche fanden in vertikalen Rohröfen in trockener synthetischer Luft mit einer speziellen, regelbaren Durchflussrate bei einer Temperatur von 600°C über 120 Stunden statt. Die Messung wurde gestartet, sobald der Ofen seine Temperatur erreicht hatte. Hierzu diente eine Mikrowaage der Firma Sartorius vom Typ M 25 D-V mit einer Messgenauigkeit von $\pm 1 \mu\text{g}$ (Abb.6). Der Waagenraum wurde zum Schutz vor der Prozessatmosphäre bzw. den abdampfenden Spezies, z.B. gasförmige Halogenide, gleichmäßig mit Argon gespült.

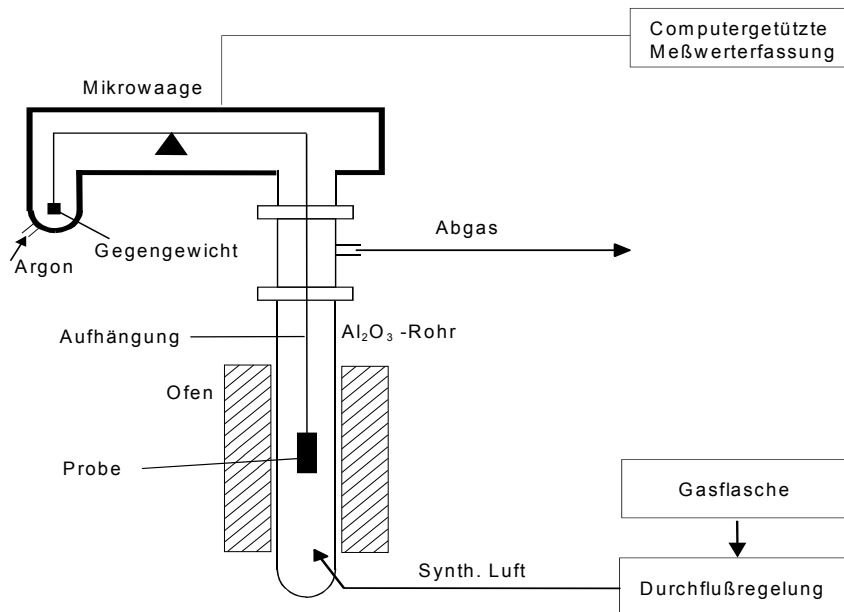


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer TGA-Apparatur

Alitieren

Das Pulverpackverfahren ermöglicht die Eindiffusion von Metallen in die Oberfläche von Bauteilen. Eine Anreicherung von Aluminium in der Oberfläche sollte erreicht werden. Hierzu wurde Aluminiumpulver zusammen mit Ammoniumchlorid als Aktivator und Aluminiumoxid als inertes Füllmaterial in einem Tiegel gemischt. Das Pulverpackverfahren beruht auf dem Zerfall des Aktivators (z.B. NH_4Cl) unter Freisetzung von $\text{HCl}_{(g)}$ bzw. Cl_2 bei erhöhten Temperaturen. Das Halogen bzw. der Halogenwasserstoff kann mit der Probe direkt reagieren oder mit dem Metallpulver unter Bildung gasförmiger Halogenide reagieren. Diese Metallhalogenide diffundieren über die Gasphase an die Probe, wo das Metall freigesetzt wird und in die Probe eindiffundiert (Abb. 7). Das Pulver befand sich zusammen mit der Probe in einem Tiegel aus inertem Korund, der mit einem Deckel ebenfalls aus Korund abgedeckt worden war. Die Versuche fanden unter Argon bei 600°C statt. Die Reaktionsdauer betrug 5h. Neben diesen „in Pack“ Versuchen wurden auch „out of Pack“ Versuche durchgeführt. Hierbei wurden die Proben oberhalb des Pulvers ohne Kontakt zum Pulver aber noch in dem abgedeckten Tiegel deponiert. Eine Mischung aus Al und Ti (2.9% Al + 6.5% Ti) wurde ebenfalls für in und out of pack Versuche bei 600°C eingesetzt. In Tabelle 3 sind die einzelnen Packversuche aufgelistet.

Test	Probenposition	NH ₄ Cl/Gew. %	Metall/Gew. %
1	In pack	0.5	5 Al
2	In pack	0.1	1 Al
3	Out of pack	0.5	5 Al
4	Out of pack	0.1	1 Al
5	In pack	2.5	2.9%Al + 6.5%Ti
6	Out of pack	2.5	2.9%Al + 6.5%Ti
7	In pack	1	1%Al + 6%Ti
8	In pack	0.5	5 Ti-52Al
9	Out of pack	0.5	5 Ti-52Al
10	In pack	0.5	5 Ti-48Al-2Cr

Tabelle 3: Parameter der Packversuche

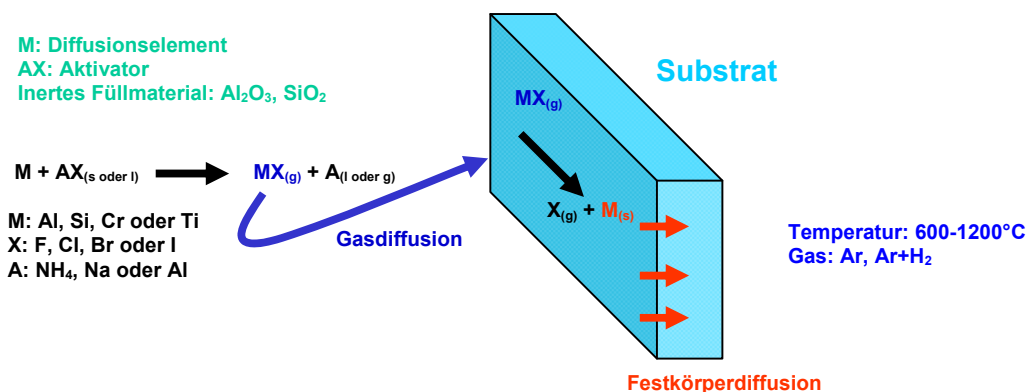


Abbildung 7: Schema des Pulverpackprozesses

Sputtern

Ein weiteres Verfahren, um Aluminium auf der Oberfläche von Titanproben anzureichern, besteht im Sputtern. Durch Verwenden eines Al-Targets können Schichten von reinem Al auf Ti erzielt werden, die durch eine thermische Nachbehandlung, z.B. FLA (Flash Lamp Annealing) oder VA (Vacuum Annealing) mit dem Substrat durch Eindiffusion von Al bzw. Auswärtsdiffusion von Ti zu intermetallischen Titanaluminiden umgewandelt werden können. Auch TiAl kann als Targetmaterial eingesetzt werden, so dass TiAl-Schichten auf den Legierungen abgeschieden werden können. Bei der Verwendung von einem Al- und einem Ti-Target lassen sich durch Wahl der angelegten Spannungen unterschiedliche Ti_xAl_y-Schichten bzw. auch unterschiedliche Schichten aufeinander abscheiden. Al und Ti wurden gemeinsam abgeschieden, wobei die zwei Magnetronen verwendet wurden. Bei der Verwendung eines einzelnen Al/Ti-Targets ist die Abscheiderate von Ti sehr klein. Die Sputterrate von Al ist wesentlich höher als die von Ti. In Abbildung 8 ist die Anordnung der Targets und der Proben dargestellt. Schematisch sind auch die Tiefenprofile von Al und Ti in den Proben gezeigt. Die Spannung, die an das Ti-Target angelegt wurde, wurde daher um 1.5 höher eingestellt, als die an das Al-Target.

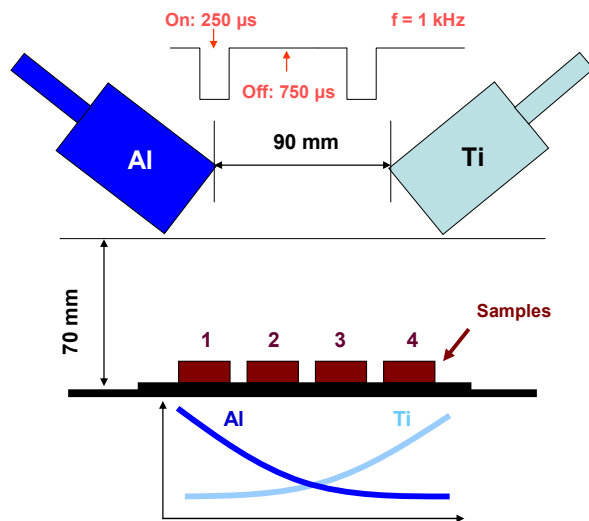


Abbildung 8: Schema der MS-Anordnung und Tiefenverteilung

Die Details der Anlage waren wie folgt;

Al-Target: 6 mm

Ti-Target: 3 mm (dünnere Proben haben eine höhere Abscheiderate)

An das Al-Magnetron angelegte Leistung: 204 W

An das Ti-Magnetron angelegte Leistung: 352 W (ca. 1.5x höher)

Fluorbehandlung

Die Plasma-Immersion-Ionen-Implantations-Technik ermöglicht die allseitige Implantation von Titanproben mit Fluor. Hierbei wird ein Argon/CH₂F₂-Gemisch in eine evakuierte Vakuumkammer geleitet und dort als Plasma gezündet. Die Probe wird negativ gepulst aufgeladen und so die positiven Fluorionen aus dem Plasma allseitig in die Proben implantiert (Abb. 9). Die Probe ist auf einem Probenhalter aus Titan fixiert, um eine Kontamination der Probe mit Fremdatomen zu verhindern. Die Wände der Kammer wurden mit zusätzlich Aluminiumfolie ausgekleidet, um störende Plasmareaktionen mit der Wand zu unterdrücken.

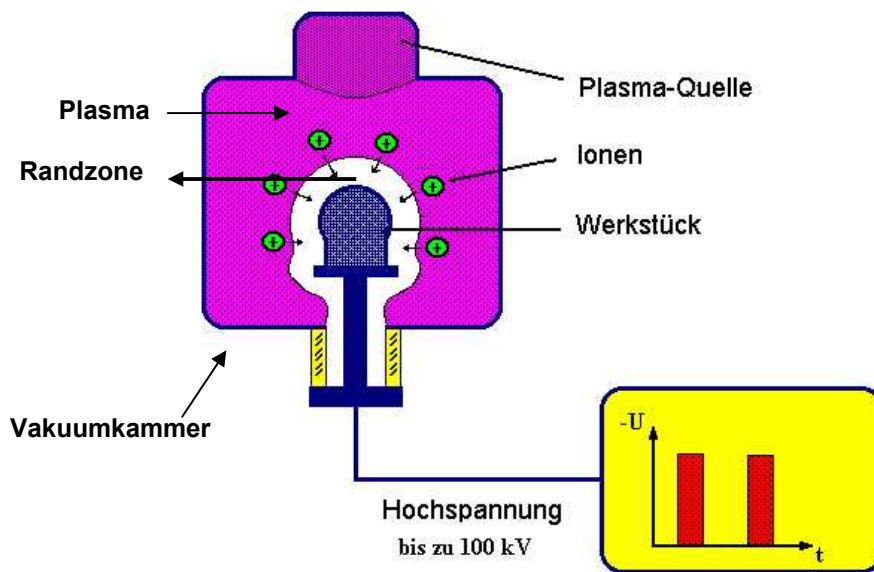


Abbildung 9: Schema einer PI³-Anlage

Bei der Beamline-Ionen-Implantation wird ein gerichteter Ionenstrahl über eine ebene Probe gescannt. Auch bei diesem Verfahren wird in einer Vakuumkammer gearbeitet. Die Ionen werden z.B. aus einer Kathode beschleunigt, durch ein Magnetfeld geleitet, in dem eine Massenseparation erfolgen kann, und schließlich in die Probe implantiert. Durch Wahl der Parameter (Energie, Masse der Ionen und Ionenkonzentration) lassen sich definierte Tiefenprofile einstellen, die zuvor auch berechnet werden können [16]. Die Ergebnisse der Berechnungen decken sich mit den experimentellen Befunden.

Beim Flüssigphasenprozess werden die präparierten Proben bei RT mit einem fluorhaltigen Polymer besprüht. Die besprühten Proben werden über Nacht an Laborluft getrocknet. Bei der Hochtemperaturoxidation zersetzt sich das Polymer unter Freisetzung von Fluor, welches schließlich mit dem Aluminium der Diffusionsschicht reagiert und somit den Fluoreffekt bewirkt. Eine Gasphasenfluorierung wird in einem durchströmten Ofen durchgeführt, wobei die Temperaturen zur Zersetzung einer Fluorverbindung und damit der Freisetzung des Fluors führen, welches dann mit der Probe reagiert (Abb. 10).

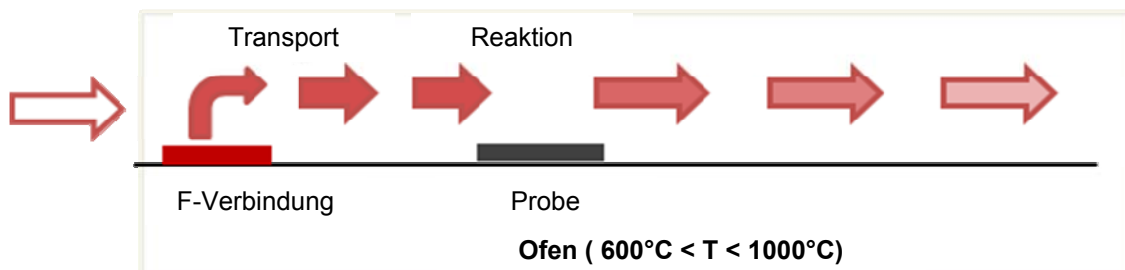


Abbildung 10: Schema der Gasphasenfluorierung

Kombination Sputtern und PI³

Das Sputtern kann auch zusammen mit der F-PI³ erfolgen. Hierzu wurde an der Forschungsstelle 2 eine neue Anlage aufgebaut, in der Magnetronspütern (MS) und PI³ in einer Vakuumkammer durchgeführt werden können. Dies begünstigt eine technische Umsetzung der kombinierten Behandlung. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 11) ist ein Schema der neuen Anlage gezeigt. Die ersten Vorversuche zur Synchronisation sind gelaufen (Abb. 12). Die Behandlung von Ti-Proben hat begonnen.

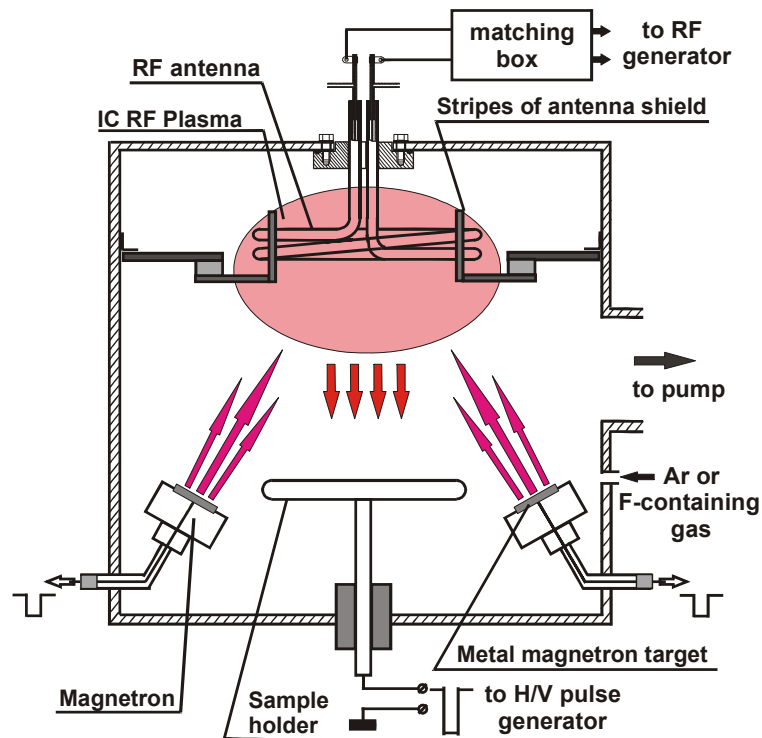


Abbildung 11: Schema der neuen Apparatur

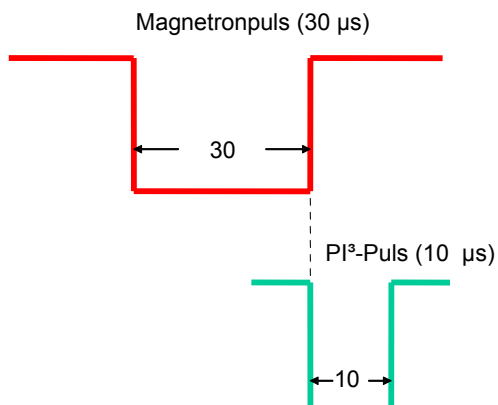


Abbildung 12: Synchronisation von MS und PI³

Oxidationsversuche

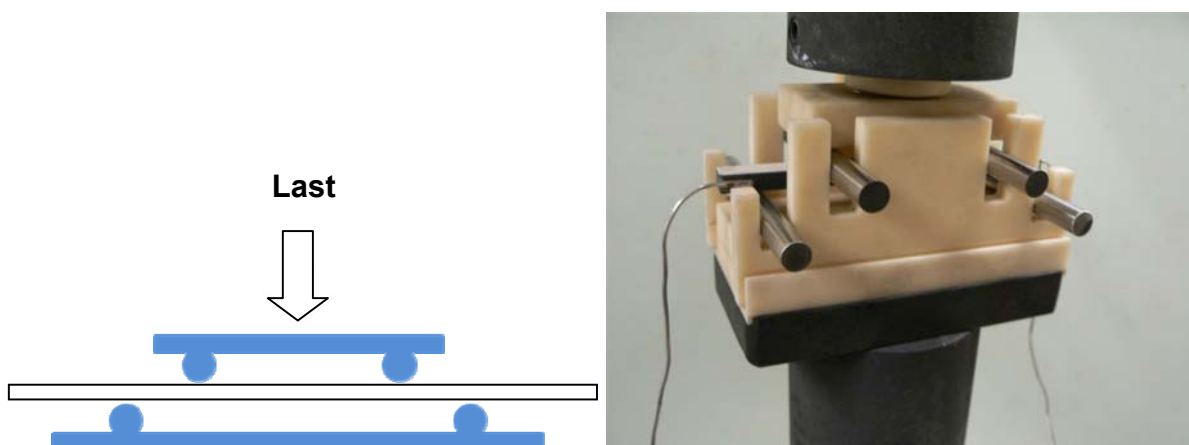
Neben isothermen Oxidationsversuchen, bei denen die Proben für einen vorher festgelegten Zeitraum in einen offenen Ofen unter Laborluft ausgelagert wurden, erfolgten auch thermozyklische Auslagerungsversuche. Thermozyklische Oxidationsversuche stellen einen praktischen Einsatz deutlich besser nach als isotherme Auslagerungen. Daher wurden Proben in einen heißen Ofen gelegt, dort für eine gewisse Zeit belassen, aus den Ofen genommen, gewogen und nach einer bestimmten Zeit wieder in den heißen Ofen überführt. Die Versuchstemperatur betrug 600°C und die Zeit auf Temperatur belief sich auf 24 Stunden. Innerhalb von einer Stunde wurden die Proben auf RT abgekühlt, gewogen und wieder in den Ofen zurückgelegt. Der Test hatte somit einen 25h-Zyklus. Diese Versuche fanden unter Laborluft statt. Versuche mit kürzeren Zykluszeiten erfolgten in einem beweglichen Ofen unter Laborluft. Computergesteuert wurde der Ofen in vorher festgelegten Zeiträumen von den Proben weg- und wieder hinbewegt. Die Zeiten betragen jeweils 10 min Aufheizen und Abkühlen, eine Stunde bei 600°C und 30 min bei Temperaturen kleiner 50°C, so dass sich ein 110 min Zyklus ergab.

Untersuchungen zur Randzonenversprödung

Die Härtemessungen fanden nach der Methode von Vickers mit einem Mikrohärteprüfer der Firma Leica an metallographischen Querschliffen statt, Model VM HAT MOT. Das Gerät wurde vor jeder Messung kalibriert. Die Härteeindrücke fanden mit konstanter Last (10 N) und gleichbleibender Zeit (10 sec) statt. Anschließend wurde die Größe der Eindrücke optisch vermessen und so die Härte (HV) bestimmt.

Mechanische 4-Punkt-Biege-Tests

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der untersuchten Legierungen wurden 4-Punkt-Biege-Versuche durchgeführt. Hierzu wurden Proben mit den Dimensionen 80 x 5 x 2 mm hergestellt. Diese wurden mit Ethanol im Ultraschallbad für 15min gereinigt und über Nacht getrocknet. In den Abbildungen 13 und 14 sind ein Schema des Versuchsprinzips sowie ein Foto einer eingebauten Probe zu sehen.



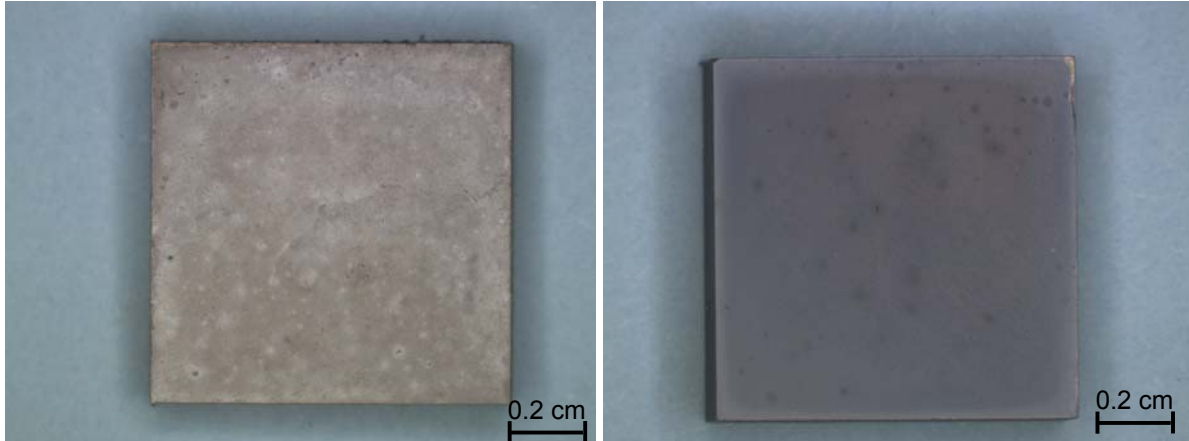
Abbildungen 13 + 14: Schema des Versuchsprinzips (links) und in die Halterung der 4-Punkt-Biege-Anlage eingebaute Probe (rechts)

3. Ergebnisse und Diskussion

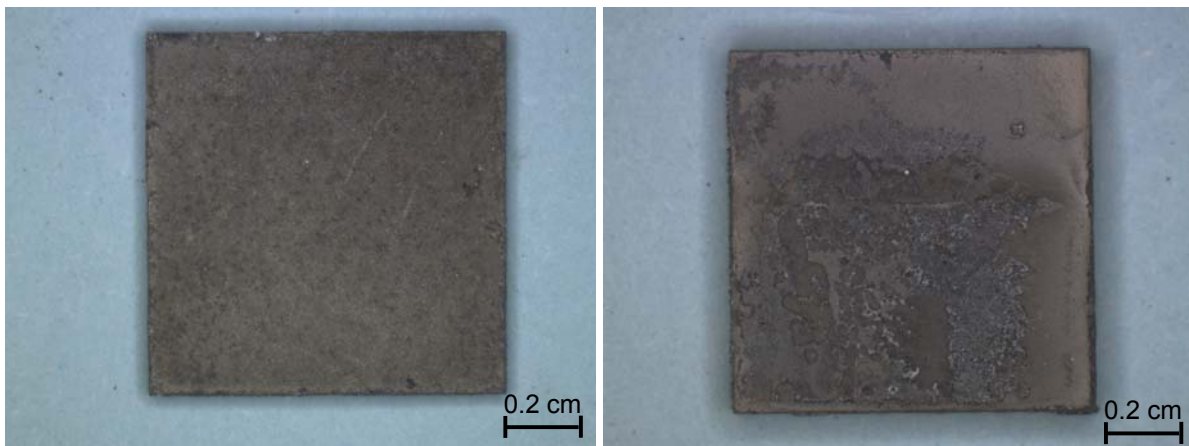
3.1. Arbeiten an der Forschungsstelle 1

3.1.1 Pulverpackalitieren

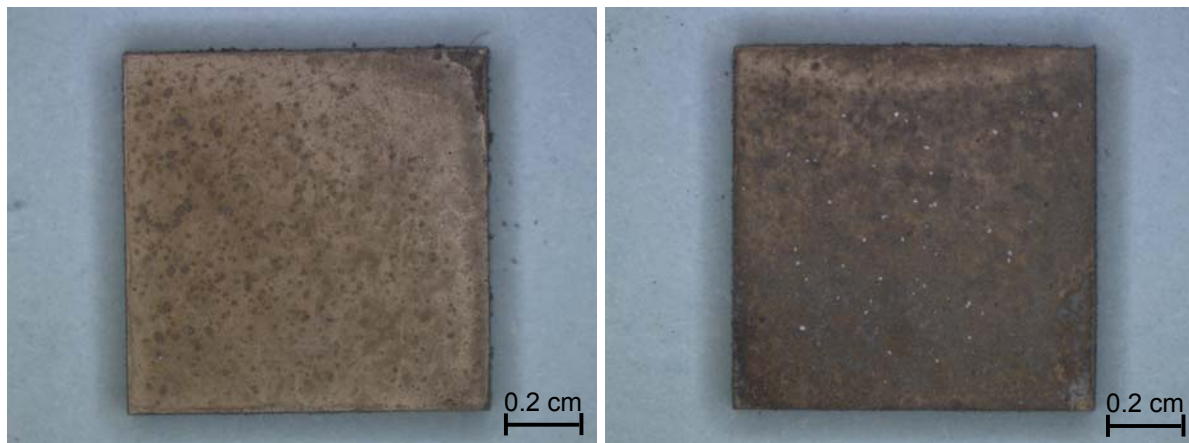
Das Aussehen der Titanproben nach den Packversuchen (in und out of pack) wurde mit einer Stereolupe dokumentiert. Die folgenden Abbildungen (15 – 20) zeigen Aufnahmen der Proben nach Entnahme aus dem Ofen. Die Titanproben sind nicht mehr metallisch glänzend sondern matt grau zum Teil mit Flecken.



Abbildungen 15 + 16: Stereolupenaufnahmen der Titanproben nach Pack (0.1% NH_4Cl +1%Al) (links in pack, rechts out of pack)

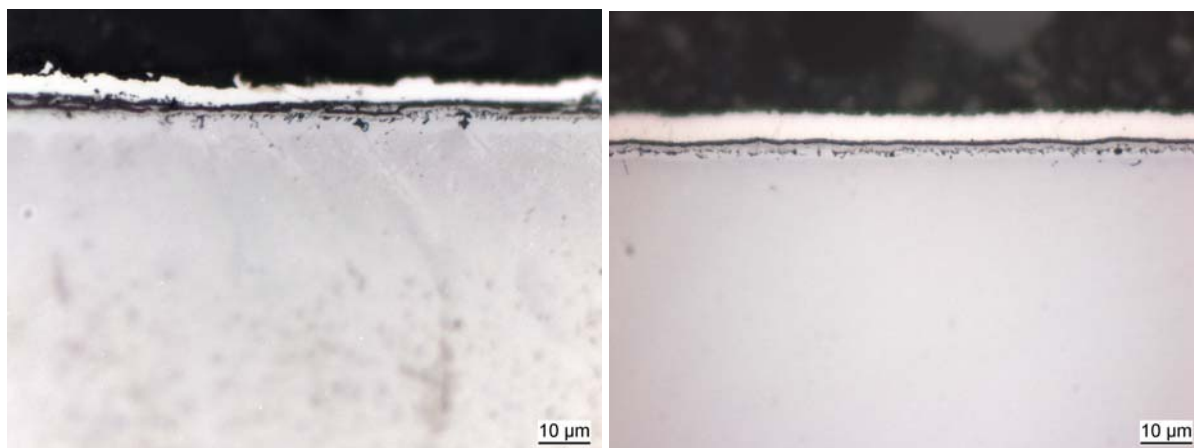


Abbildungen 17 + 18: Stereolupenaufnahmen der Titanproben nach Pack (0.5 NH_4Cl +5Al) (links in pack, rechts out of pack)

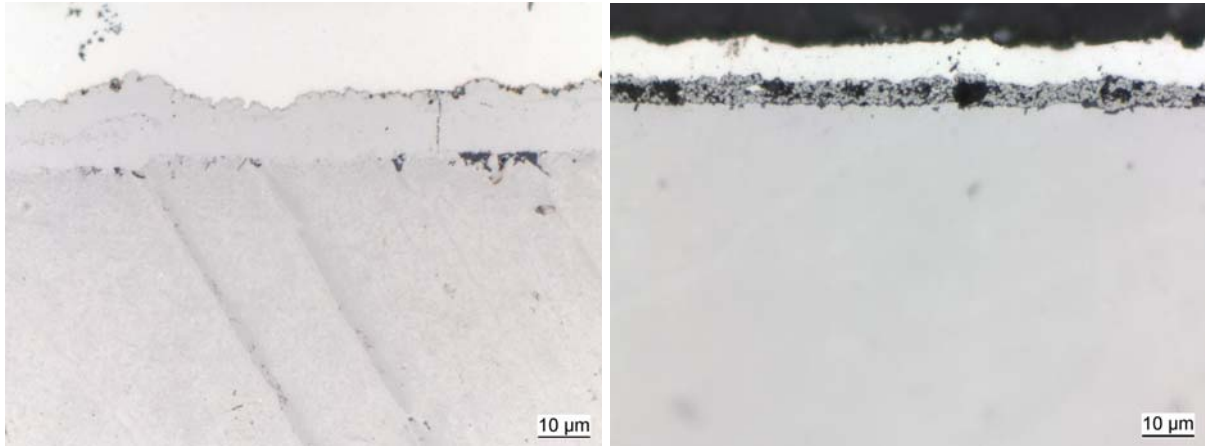


Abbildungen 19 + 20: Stereolupenaufnahmen der Titanproben nach Pack (2.5%NH₄Cl+2.9%Al+6.5%Ti) (links in pack, rechts out of pack)

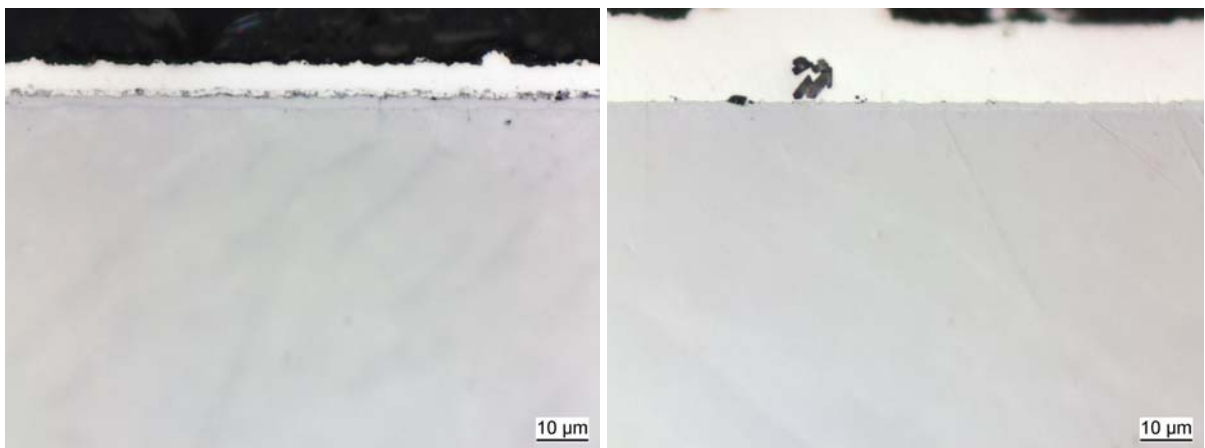
Die Titanproben wurden anschließend metallographisch präpariert und die Querschliffe im Lichtmikroskop untersucht. Die Abbildung 21 zeigt die Probe nach Packdiffusion (0.1% NH₄Cl + 1% Al). Die Diffusionszone ist sehr dünn (< 5 µm) aber inhomogen. Nach dem out of pack-Prozess ist eine Diffusionszone kaum zu erkennen (Abb. 22). Bei höherer Aktivität ist die Diffusionszone nach dem in pack Verfahren ca. 20 µm dick und an der Metallrandzone (MRZ) glatt, während die Oberfläche wellig ist (Abb. 23). Nach einem out of pack Versuch ist im Lichtmikroskop (LM) keine durchgehende Diffusionszone sondern eine poröse Schicht erkennbar (Abb. 24). Die Verwendung einer Mischung von Al und Ti bewirkt sowohl in pack als auch out of pack die Bildung einer ca. 1-3 µm dünnen, glatten Diffusionszone, die im LM nur schlecht zu erkennen ist (Abb. 25, 26).



Abbildungen 21 + 22: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Titanproben nach Pack (0.1%NH₄Cl+1%Al) (links in pack, rechts out of pack)

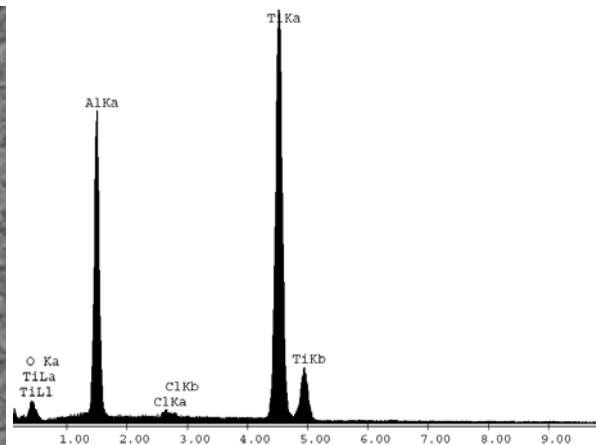


Abbildungen 23 + 24: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Titanproben nach Pack (0.5%NH₄Cl+5%Al) (links in pack, rechts out of pack)

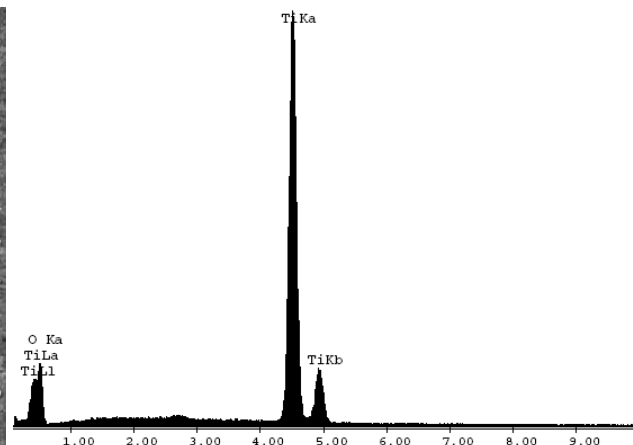
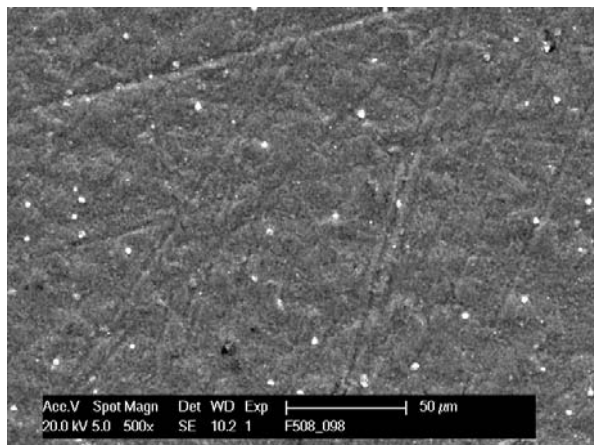


Abbildungen 25 + 26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Titanproben nach Pack (2.5%NH₄Cl+2.9%Al+6.5%Ti) (links in pack, rechts out of pack)

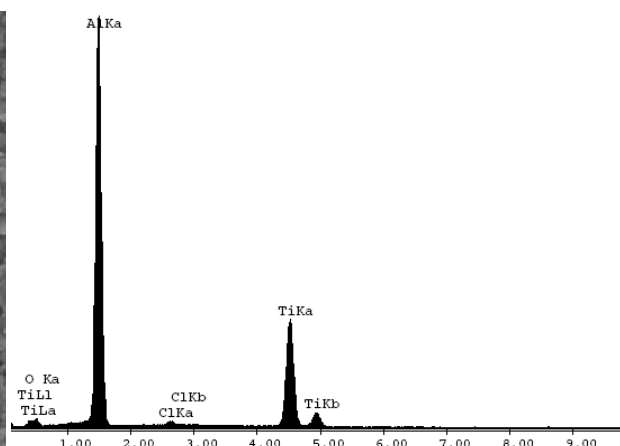
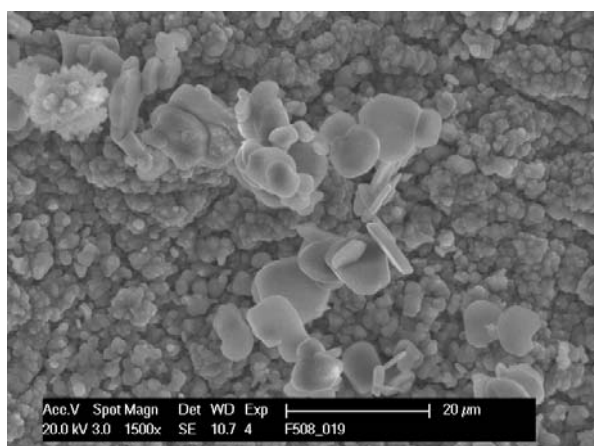
Untersuchungen der Oberflächen nach den Packversuchen im Rasterelektronenmikroskop zeigen vereinzelte Pusteln auf einer ansonsten homogenen Schicht (Abb. 27, 29, 31, 33, 35, 37). Weiterhin ergeben die EDX-Analysen, dass Aluminium auf den Proben nach out of pack nur bei höherer Packaktivität gefunden wird (Abb. 34, 38) aber nicht bei der geringen Al-Aktivität des 0.1/1%-Pulver (Abb. 30). Die Aktivität beeinflusst beim in pack Prozess neben der Temperatur und der Zeit die Dicke der Al-Diffusionszone (s.u.), denn Al wird auf der Oberfläche sowohl bei hohen Aktivitäten (Abb. 32, 36) auch bei einer sehr niedrigen Packaktivität nachgewiesen (Abb. 28).



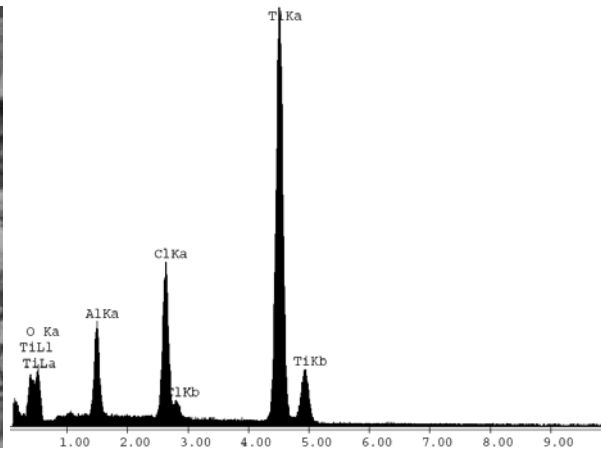
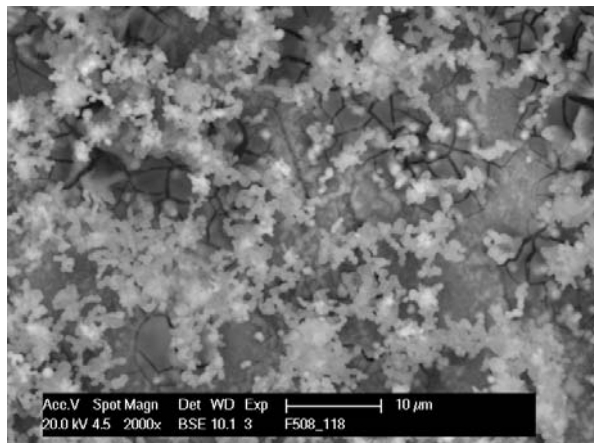
Abbildungen 27 + 28: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Oberfläche einer Ti-Probe nach in pack Prozess (0.1% NH_4Cl +1%Al)



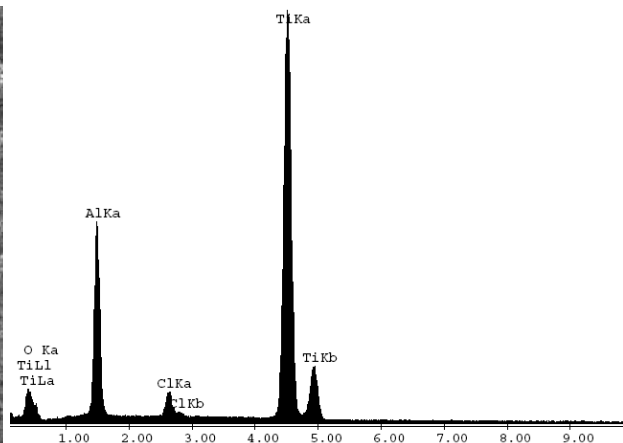
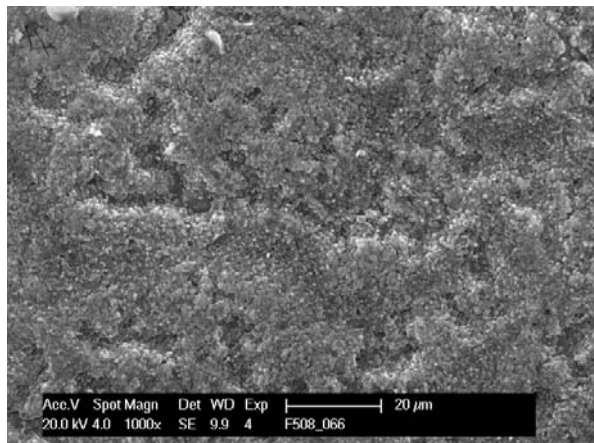
Abbildungen 29 + 30: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Oberfläche einer Ti-Probe nach out of pack Prozess (0.1% NH_4Cl +1%Al)



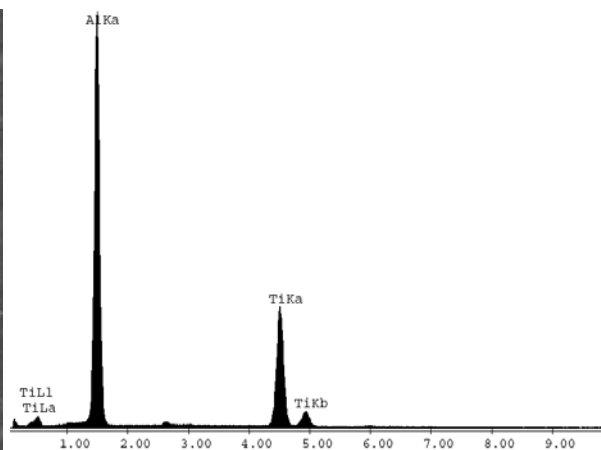
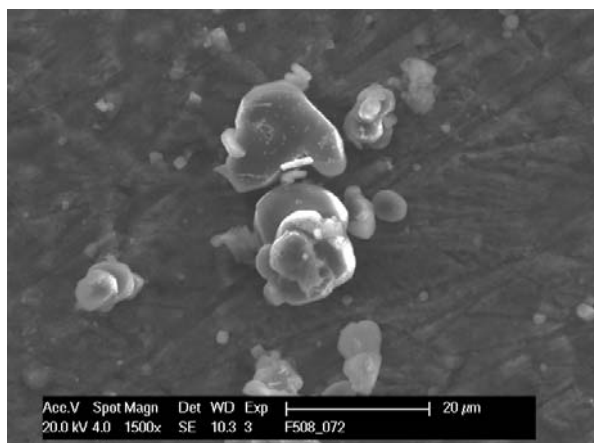
Abbildungen 31 + 32: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Oberfläche einer Ti-Probe nach in pack Prozess (0.5% NH_4Cl +5%Al)



Abbildungen 33 + 34: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Oberfläche einer Ti-Probe nach out of Prozess (0.5%NH₄Cl+5%Al)

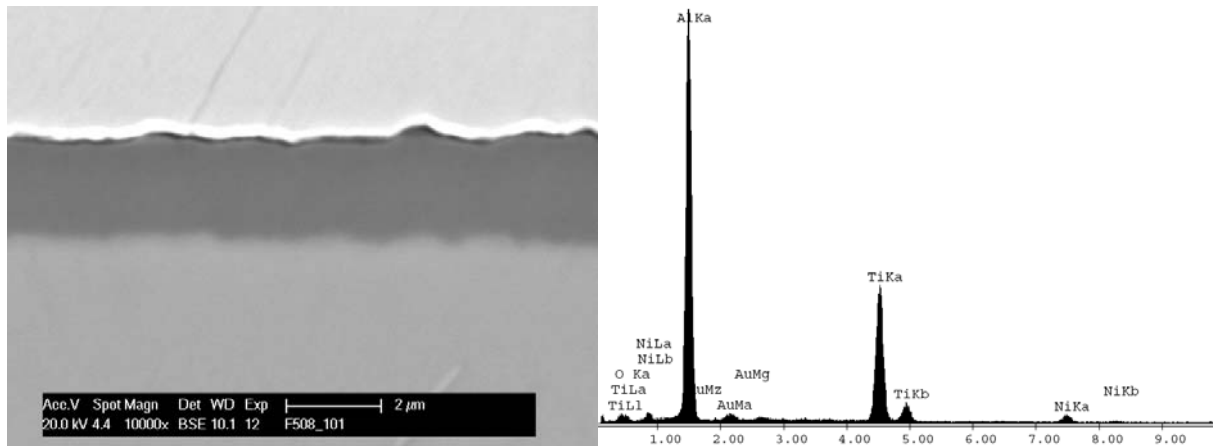


Abbildungen 35 + 36: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Oberfläche einer Ti-Probe nach in pack Prozess (2.5%NH₄Cl+2.9%Al+6.5%Ti)

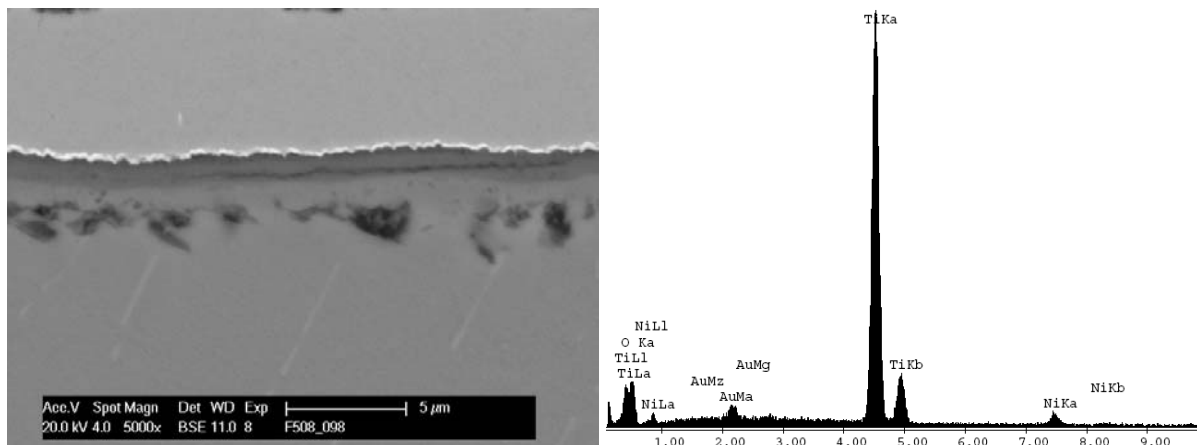


Abbildungen 37 + 38: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Oberfläche einer Ti-Probe nach out of pack Prozess (2.5%NH₄Cl+2.9%Al+6.5%Ti)

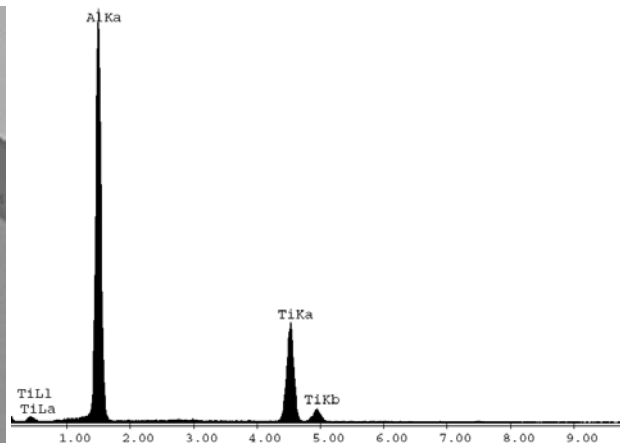
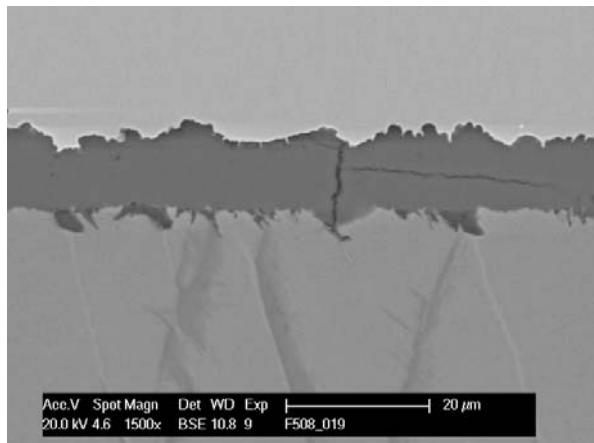
Die Untersuchungen der metallographischen Querschliffe im REM lassen erkennen, dass die Dicke der Diffusionsschicht mit zunehmender Aktivität steigt und beim out of pack Prozess dünnere Schichten nur bei hoher Packaktivität gebildet werden. Die Mischung mit niedriger Aktivität (0.1%NH₄Cl+1%Al) bewirkt in pack die Bildung einer dünnen und homogenen TiAl₃-Schicht (Abb. 39, 40), während bei out of pack kein Al eindiffundiert, und somit keine Al-Anreicherung erfolgt (Abb. 41, 42). Weiterhin haben sich Poren gebildet. Eine höhere Packaktivität (0.5%NH₄Cl+5%Al) führt zu einer ca. 10 µm dicken TiAl₃-Zone, die aufgrund ihrer relativ hohen Schichtdicke und Sprödigkeit Risse aufweist (Abb. 43, 44). Nach out of pack wird eine mehrphasige Schicht gefunden, in der zwar Al gefunden wurde, die auf dem Ti-Substrat allerdings schlecht haftet (Abb. 45, 46). Die Verwendung einer Mischung aus Ti und Al (2.5%NH₄Cl+2.9%Al+6.5%Ti) ergab sowohl in als auch out of pack die Bildung einer dünnen, glatten TiAl₃-Diffusionszone (Abb. 47 – 50). Diese Zone ist nach in pack ca. 5 µm breit, während nach out of pack nur noch eine Schichtdicke von ca. 2 µm gemessen wurde.



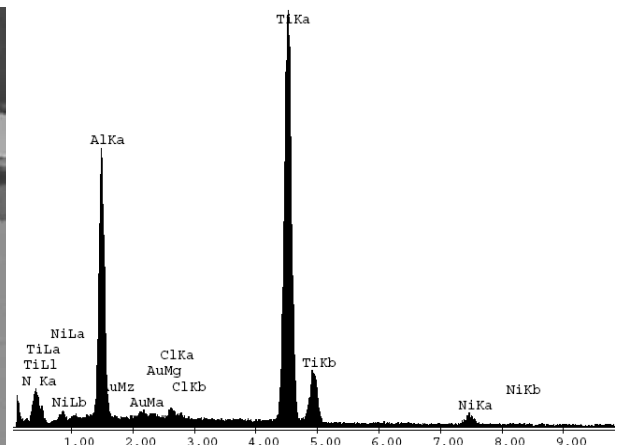
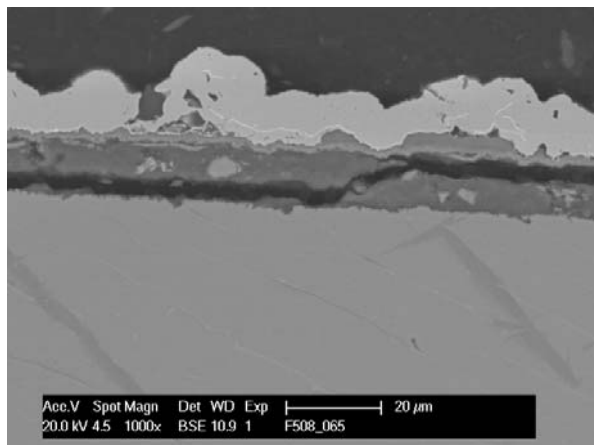
Abbildungen 39 + 40: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum des Querschliffs einer Ti-Probe nach in pack Prozess (0.1%NH₄Cl+1%Al)



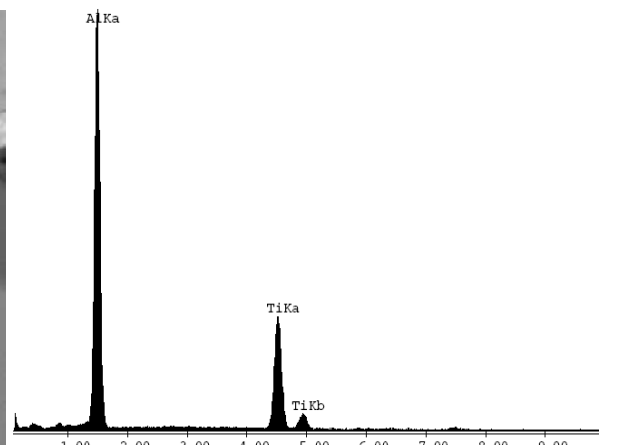
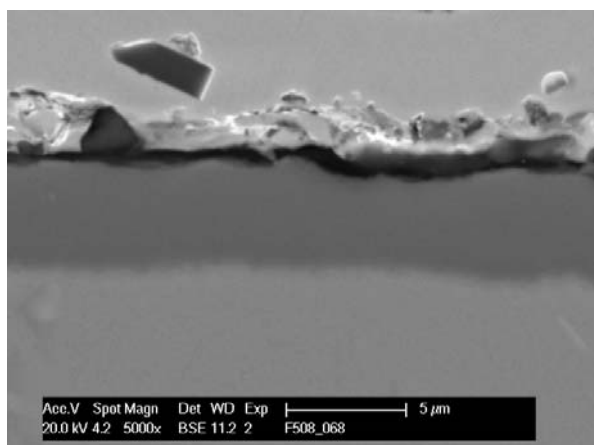
Abbildungen 41 + 42: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum des Querschliffs einer Ti-Probe nach out of pack Prozess (0.1%NH₄Cl+1%Al)



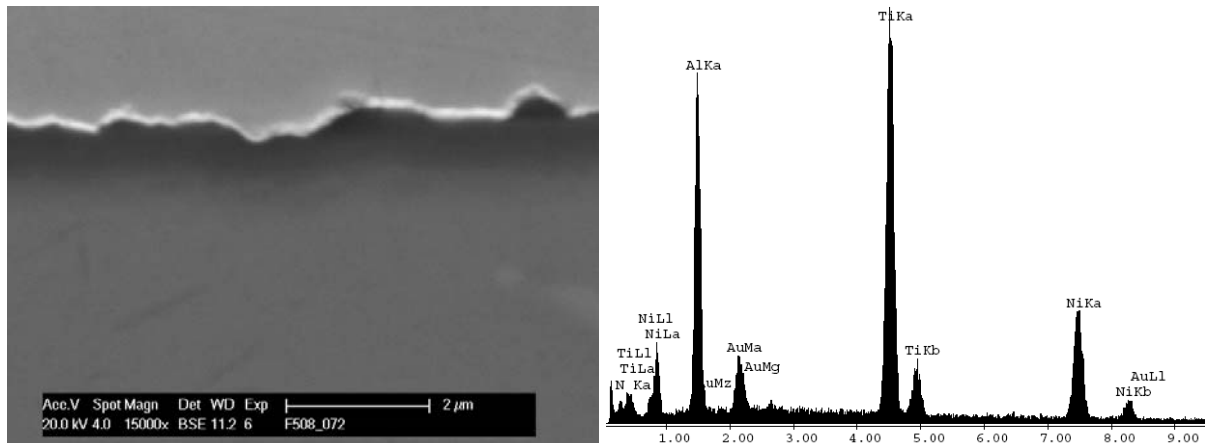
Abbildungen 43 + 44: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum des Querschliffs einer Ti-Probe nach in pack Prozess (0.5% NH_4Cl +5%Al)



Abbildungen 45 + 46: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum des Querschliffs einer Ti-Probe nach out of pack Prozess (0.5% NH_4Cl +5%Al)

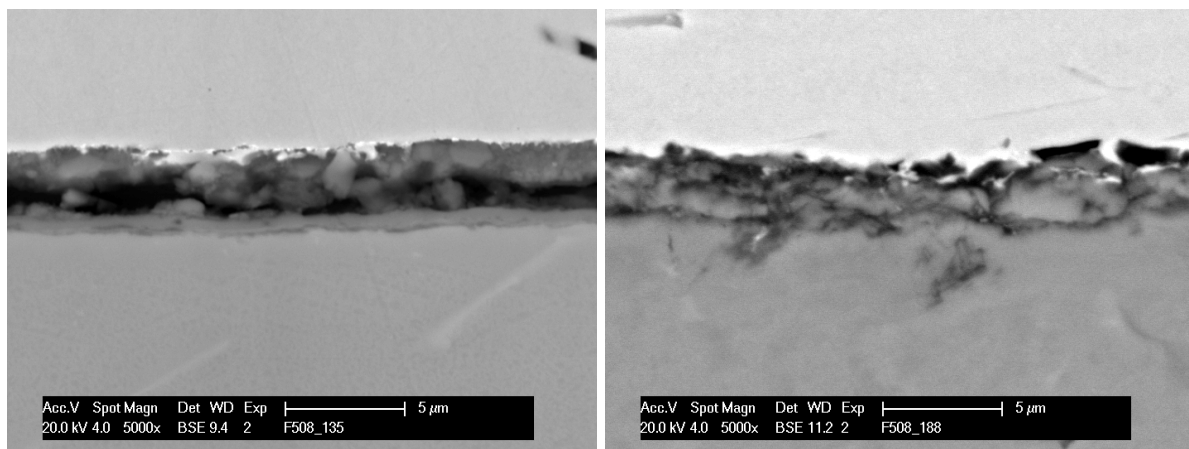


Abbildungen 47 + 48: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum des Querschliffs einer Ti-Probe nach in pack Prozess (2.5% NH_4Cl +2.9%Al+6.5%Ti)



Abbildungen 49 + 50: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum des Querschliffs einer Ti-Probe nach out of pack Prozess (2.5%NH₄Cl+2.9%Al+6.5%Ti)

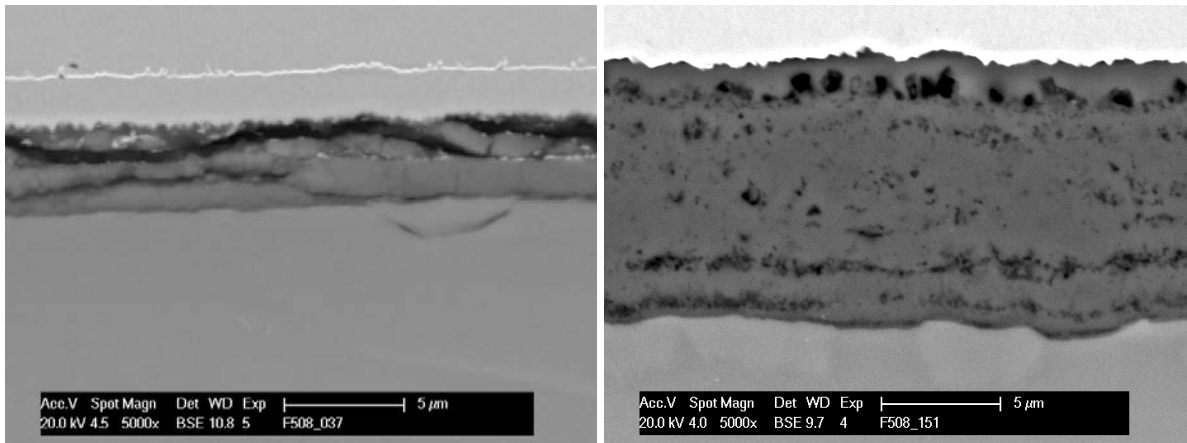
Die Verwendung von TiAl-Metallpulvern (Ti-52Al, Ti-48Al-2Cr) erbrachte keine positiven Ergebnisse. In den Querschliffen wurde keine Al-reiche Diffusionszone gefunden (Abb. 51, 52). Die Temperatur von 600°C war nicht hoch genug, um die intermetallischen Verbindungen zu spalten bzw. ausreichend gasförmige Aluminium- bzw. Titanchloride zu bilden. Die Freisetzung von HCl aus der Zersetzung de Aktivators ergab allerdings eine Schädigung der Werkstoffoberfläche, so dass auf eine weitere Verwendung von TiAl-Pulvern verzichtet wurde.



Abbildungen 51 + 52: REM-Aufnahmen der Ti-Probennach Pack mit TiAl-Pulvern (links Ti-52Al, rechts Ti-48Al-2Cr)

3.1.2 Oxidationsversuche

Unbehandeltes Titan bildet bei Oxidation an Luft rissige und poröse Titanoxidschichten. Die folgenden Abbildungen zeigen bei 600°C unbehandelte oxidierte α -Ti-Proben. Nach 120h ist die TiO_2 -Schicht ca. 4 μm dick (Abb. 53), während eine Temperaturerhöhung auf 700°C zu einer ca. 12 μm dicken Schicht in der gleichen Zeit führt (Abb. 54), was eine Verdreifachung der Schichtdicke bedeutet. Nach 1000h isothermer Exposition bei 600°C beträgt die Oxidschichtdicke ca. 7 μm (Abb. 55). Die reine Oxidschichtdicke bzw. deren Struktur und Zusammensetzung lassen allerdings keine Rückschlüsse über die Sauerstoffdiffusion in das Substrat zu. Hierzu wurden ESMA-Analysen durchgeführt. Die Elementverteilungsbilder von O und Ti (Abb. 56, 57) zeigen, dass Sauerstoff in das Substrat unterhalb der TiO_2 -Schicht eindiffundiert ist. Die Tiefenprofilanalyse ergab, dass ein Sauerstoffdiffusionsprofil bis in eine Tiefe von ca. 40 μm gefunden wurde (Abb. 58). Die Oxidation bei 700°C bewirkt auch die Bildung einer stickstoffreichen Zone unterhalb der Oxidschicht (Abb. 59 – 62).



Abbildungen 53 + 54: REM-Aufnahmen der TiO_2 -Schichten auf unbehandelten Ti-Proben nach 120h Oxidation an Luft bei 600°C (links) und 700°C (rechts)

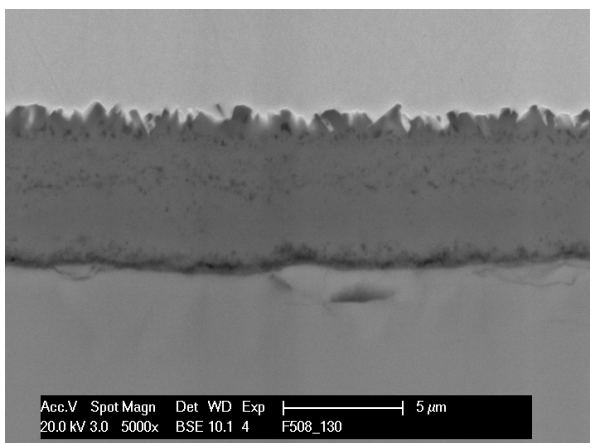
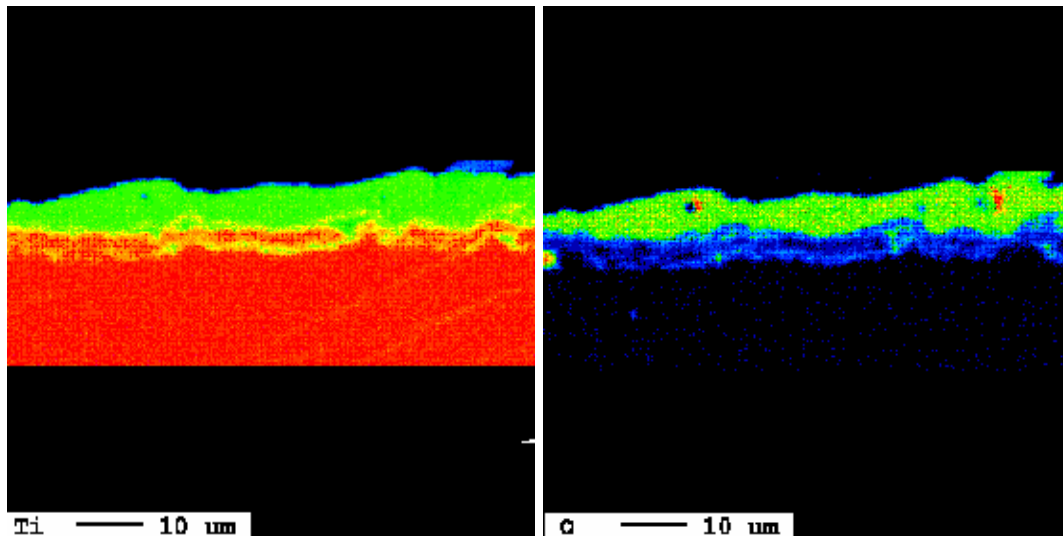


Abbildung 55: REM-Aufnahme nach 1000h isothermer Oxidation bei 600°C in Luft



Abbildungen 56 + 57: Elementverteilungsbilder von Ti (links) und O (rechts) nach 1000h isothermer Oxidation bei 600°C in Luft

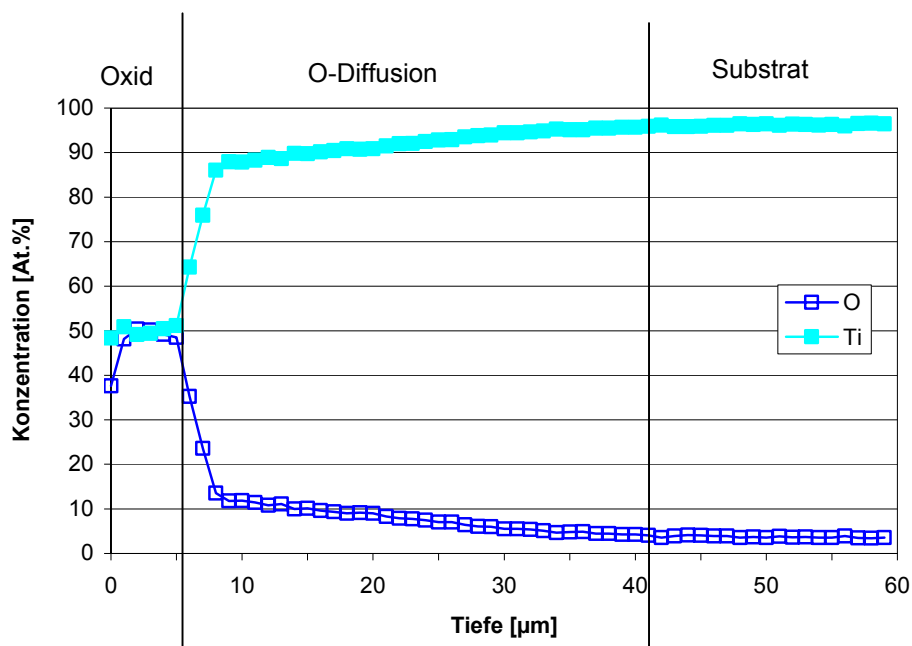
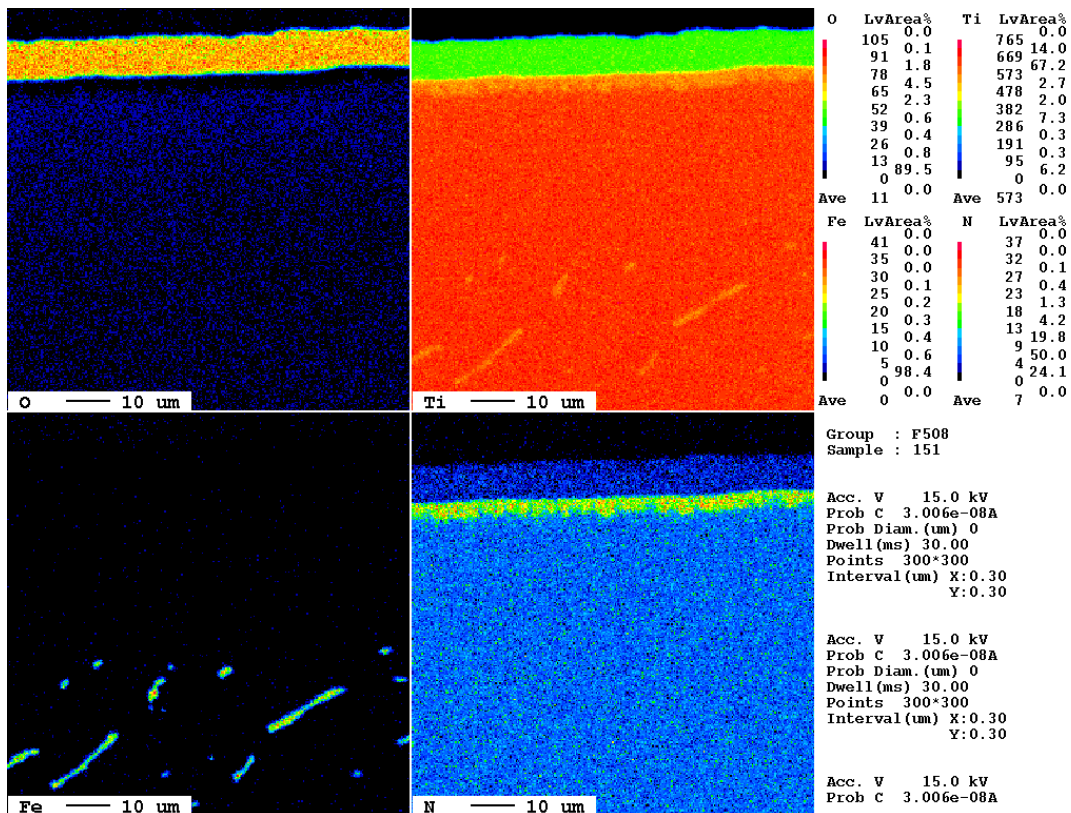
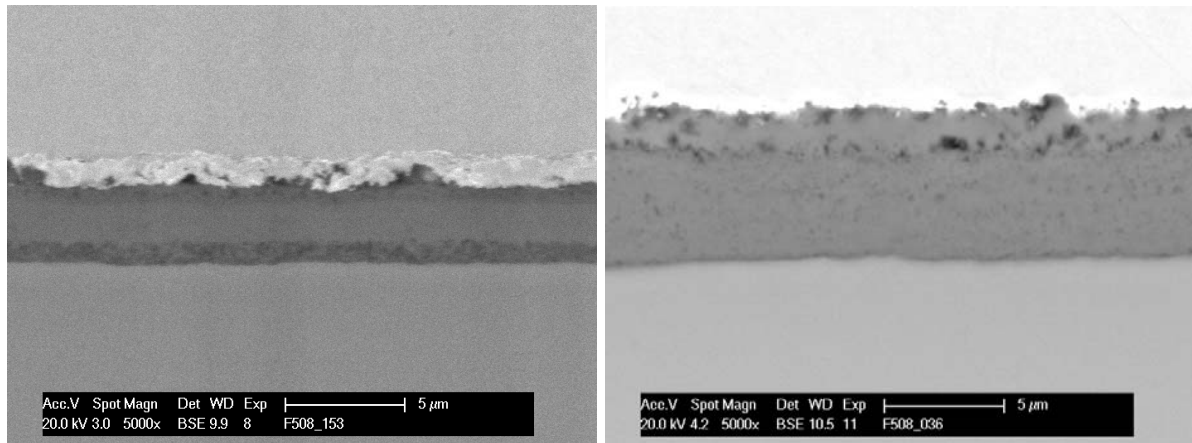


Abbildung 58: ESMA-Tiefenprofile von Ti und O nach 1000h isothermer Oxidation bei 600°C in Luft

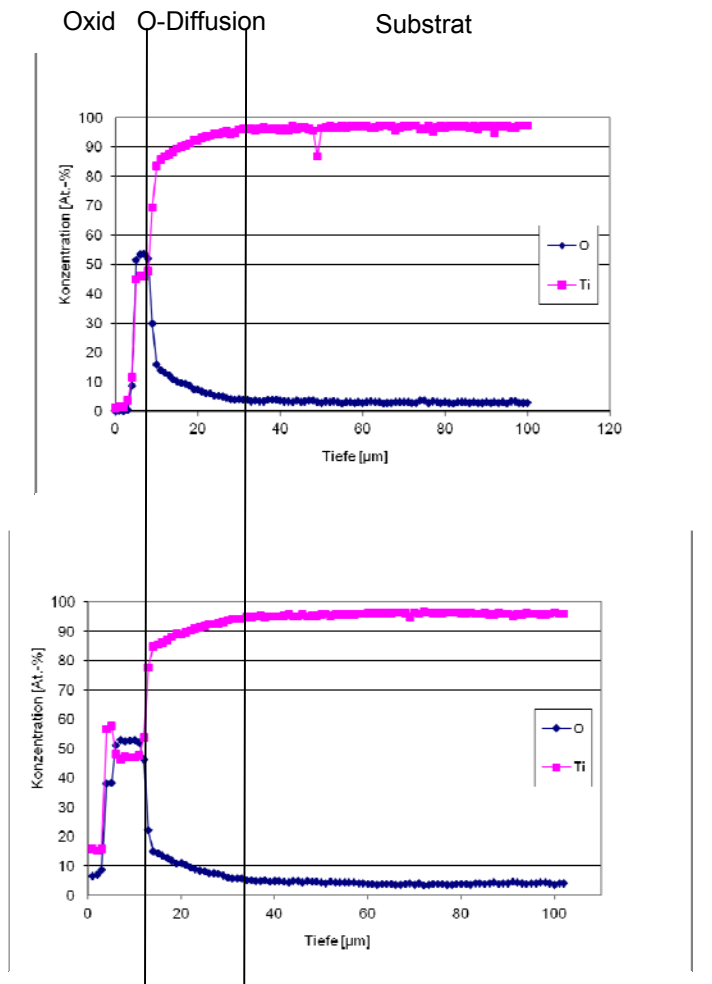


Abbildungen 59 – 62: Elementverteilungsbilder von Al, O, N und Ti der Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation bei 700°C in Luft

Um den Effekt von Temperaturwechselbeanspruchung zu untersuchen wurden thermozyklische Oxidationsversuche bei 600°C unter Laborluft durchgeführt. Die Zykluszeiten betragen 25 Stunden (24h heiß) und 110min (60min auf Temperatur, 30min kalt und je 10min zum Aufheizen bzw. Abkühlen). In den folgenden Abbildungen (63, 64) sind REM-Aufnahmen der Oxidschichten zu sehen. Die Titanoxidschicht nach 25 25h-Zyklen ist etwas dicker als nach 600 Kurzzeitzyklen (ca. 7µm gegen ca. 5 µm), wobei gesagt werden muss, dass Abplatzungen bei der Kurzzeitzyklusprobe nicht ausgeschlossen werden können, und daher die Oxidschicht möglicherweise etwas dünner ist. In beiden Fällen sind verschiedene Schichten und Poren innerhalb des TiO₂ zu erkennen. Die Schichtdicken sind etwas höher als nach isothermer Oxidation (s.o.). Die Oxidschichtbildung ist jedoch nur ein Aspekt in der Beurteilung der Hochtemperaturbeständigkeit. Die Sauerstoffdiffusion ist bedeutender. Die Sauerstoffprofile nach thermozyklischer Oxidation in den ESMA-Analysen sind fast gleich (Abb. 65, 66). Bis ca. 30µm unterhalb der Oxidschicht reichen die Sauerstoffdiffusionsprofile.

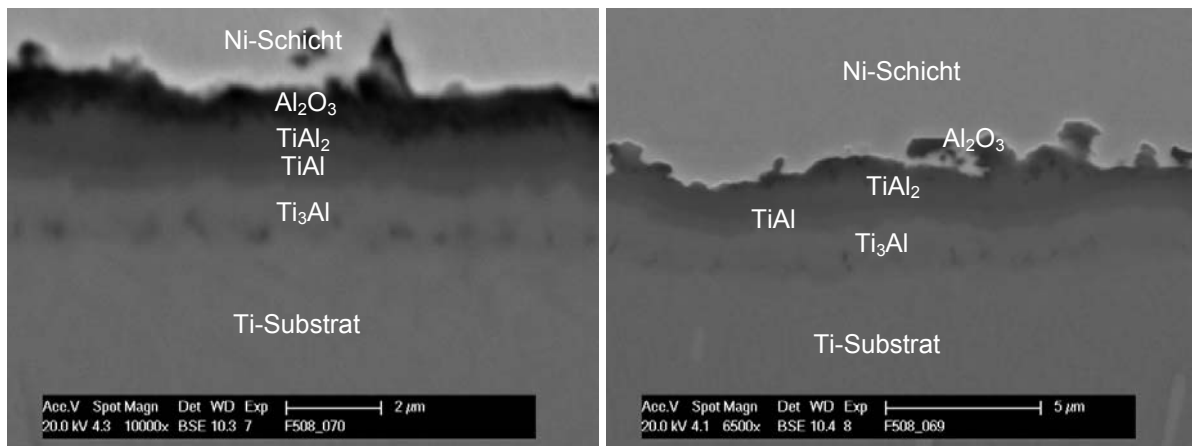


Abbildungen 63 + 64: REM-Aufnahmen der Oxidschichten nach thermozyklischer Oxidation (links 1h auf T, rechts 24h auf T)

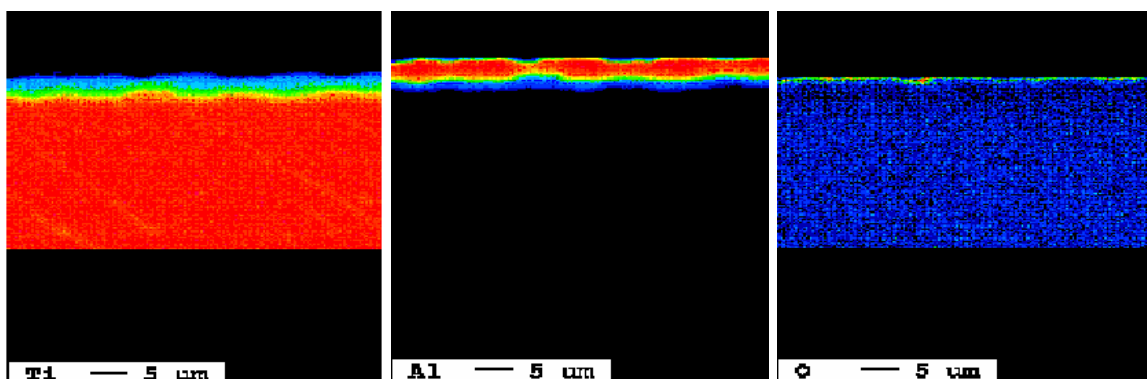


Abbildungen 65 + 66: ESM-Tiefenprofile on O und Ti nach thermozyklischer Oxidation (oben 1h auf T, unten 24h auf T)

Nach Oxidation der mittels Pulverpack dünn alitierten ($\leq 5\mu\text{m}$) und zusätzlich fluorierten Proben haben sich außen dünne Al_2O_3 -Schichten mit darunter liegenden Ti_xAl_y -Schichten gebildet. Beispiele dieser mehrphasigen Randzone sind in den Abbildungen 67 und 68 gezeigt. Die Dicke der Al_2O_3 -Schichten beträgt deutlich weniger als $1\mu\text{m}$. Diese ist daher bei einer Probe kaum sichtbar (Abb. 68). Die durch Interdiffusion mit dem Substrat gebildeten „ Ti_xAl_y “-Schichten sind zusammen ca. $2.5\mu\text{m}$ dick. Die ESMA-Elementverteilungsbilder einer Probe (Abb. 69 – 71) bestätigen diese Befunde. Die Al-Konzentration in der Randzone ist durch die Bildung von Al_2O_3 und die Interdiffusion auf knapp 60 At.% abgesunken, was auf eine Umwandlung von TiAl_3 in die weniger spröde TiAl_2 -Phase hindeutet (Abb. 72). Die TiAl_2 -Phase weist ein wesentlich besseres Eigenschaftsprofil als die TiAl_3 -Phase auf [15]. Unterhalb der Oxidschicht wurde kein Sauerstoff gefunden, was zeigt, dass die Aluminiumoxidschicht zusammen mit den „ Ti_xAl_y “-Schichten dessen Eindiffusion verhindert.



Abbildungen 67 + 68: REM-Aufnahmen der „TiAl“-Diffusionszonen nach Pack (links 0.1% Al in pack, rechts Al+Ti in pack), zusätzlicher Fluorierung (Flüssigphase) und Oxidation ($600^\circ\text{C}/120\text{h}/\text{Luft}$)



Abbildungen 69 – 71: Elementverteilungsbilder von Al, O und Ti einer Ti-Probe nach Pack (0.1% Al in pack), zusätzlicher Fluorierung (Flüssigphase) und Oxidation ($600^\circ\text{C}/120\text{h}/\text{Luft}$)

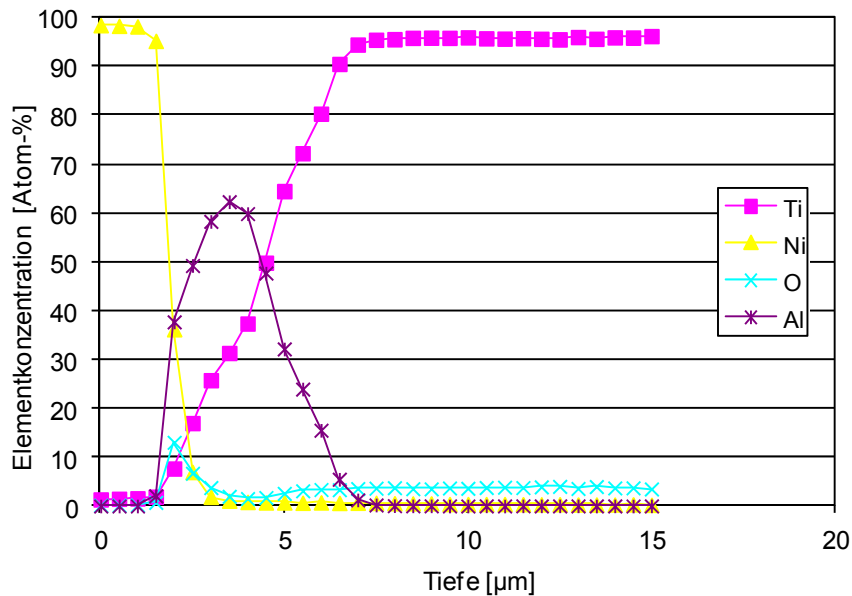


Abbildung 72: ESMA-Tiefenprofile einer Ti-Probe nach Pack (0.1% Al in pack) und Oxidation (600°C/120h/Luft)

Die Oxidationsversuche der mit einer dünnen (ca. 1 µm) intermetallischen Al-reichen Schicht besputterten Proben zeigten ein etwas anderes Ergebnis. Anstelle einer einphasigen Oxidschicht (TiO₂ auf unbehandelten Proben bzw. Al₂O₃ auf alitierten Proben) ist hier eine zweiphasige Oxidschicht zu erkennen (Abb. 73). Eine äußere, dunkle Al₂O₃-Schicht wird innen von einer helleren TiO₂-Schicht gefolgt. ESMA-Untersuchungen ergeben keinen Sauerstoff unterhalb der Oxidschicht (Abb. 74-76). Die Al-Menge war gering, so dass, nachdem Al durch die Al₂O₃-Bildung verbraucht war, auch TiO₂ gebildet wurde. Die Eindiffusion von Sauerstoff in das Substrat ist allerdings unterbunden worden (Abb. 77).

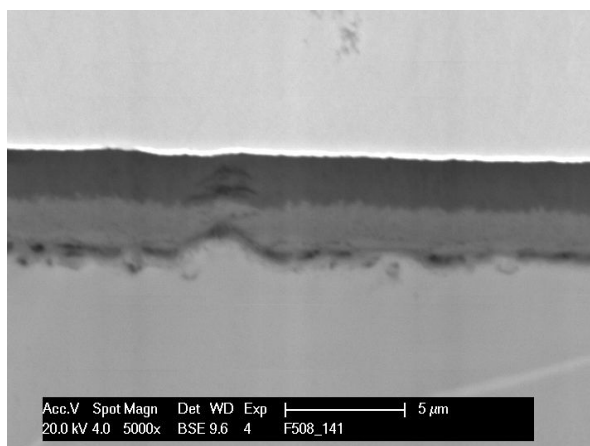
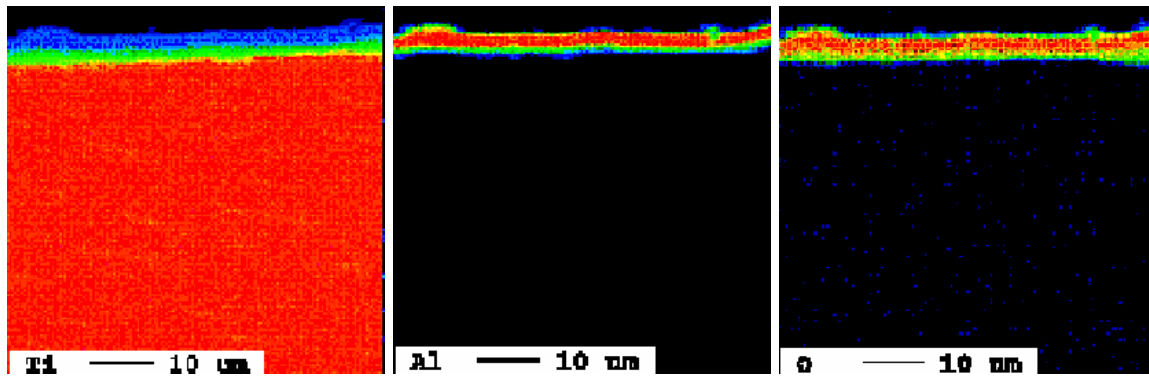


Abbildung 73: REM-Aufnahme der zweiphasigen Oxidschicht auf der besputterten Probe nach Oxidation (600°C/120h/Luft)



Abbildungen 74 – 76: Elementverteilungsbilder von Al, O und Ti der Ti-Probe nach Sputtern und Oxidation (600°C/120h/Luft)

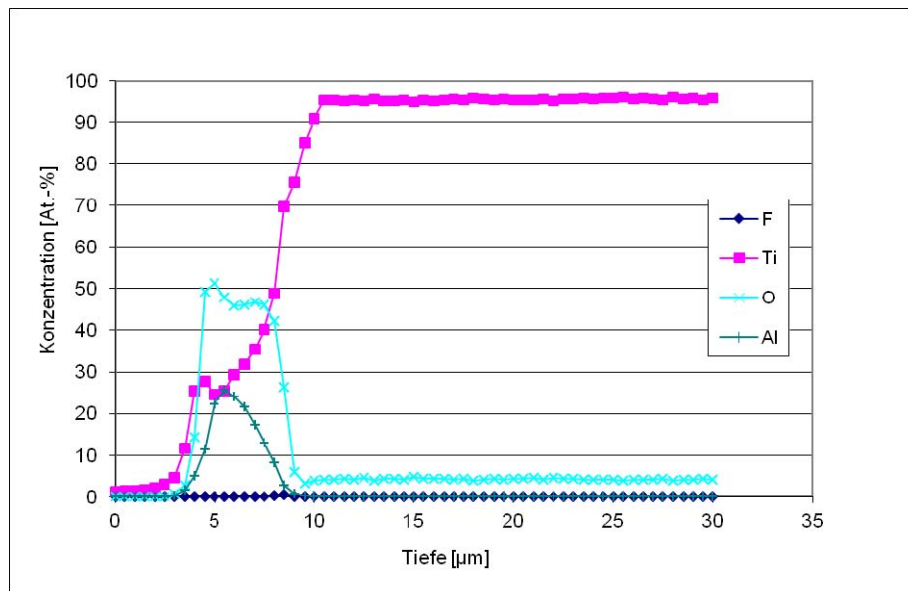


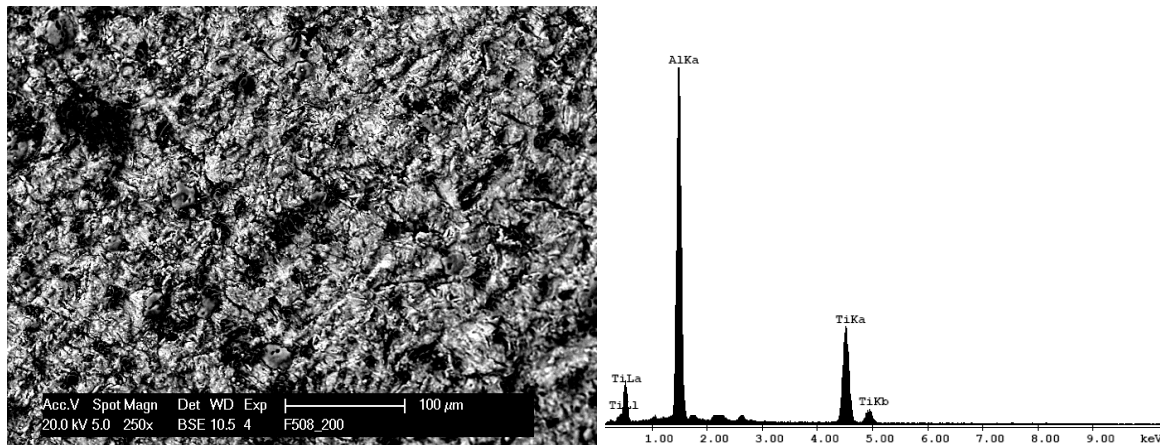
Abbildung 77: ESMA-Tiefenprofile der Ti-Probe nach Sputtern, F-PI³ und Oxidation (120h/600°C/Luft)

3.1.3 Untersuchungen an realen Bauteilen

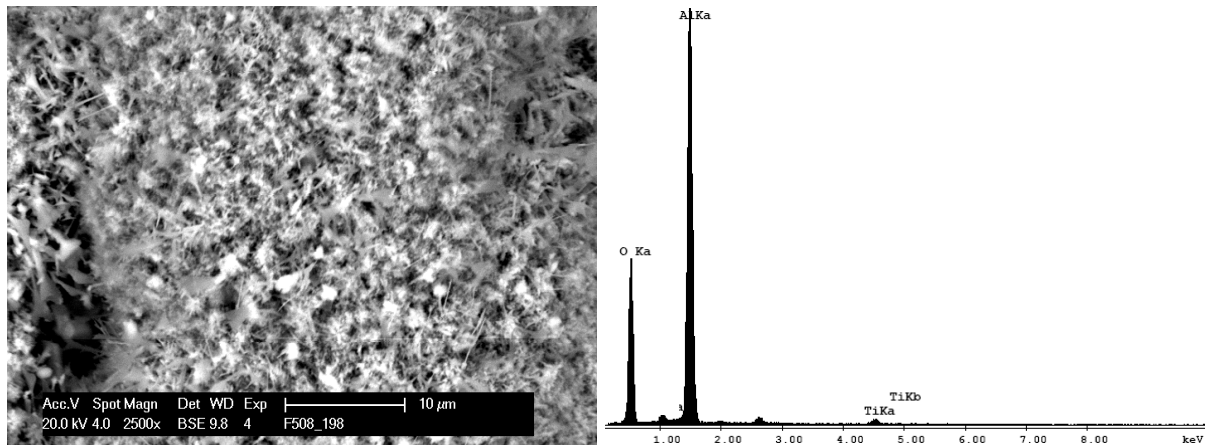
Als Beispiele für reale Bauteile wurden Turbinenschaufeln bzw. Schaufelfüße, bei denen die Finne abgetrennt worden war, untersucht. Diese wurden mit Ethanol gereinigt und ohne weitere Behandlung mittels des Pulverpackverfahrens alitiert und anschließend bei 600°C für 100h an Luft oxidiert. Nach Alitierung hat sich die Oberfläche eines Fußes von metallisch zu matt grau verfärbt (Abb. 78). Die Probe ist nun von einem Belag aus $TiAl_3$ bedeckt (Abb. 80, 81). Nach Oxidation hat sich das Aussehen aufgehellt (Abb. 79). Durch die Auslagerung bei 600°C in Laborluft wurde das $TiAl_3$ zu Aluminiumoxid oxidiert, so dass Al_2O_3 -Nadeln auf der Oberfläche gefunden wurden (Abb. 82, 83). Die Homogenität der Alitierung über die gesamte Schaufel ist gewährleistet und in Abbildung 84 dokumentiert.



Abbildungen 78 + 79 Aufnahmen der alitierten Turbinenschaufelfüße direkt nach Pack (links) und nach Oxidation (rechts)



Abbildungen 80 + 81: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Oberfläche der Turbinenschaufel nach Pack (600°C/5h/Ar)



Abbildungen 82 + 83: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der Al₂O₃-Nadeln auf der Oberfläche der alitierten Turbinenschaufel nach Oxidation (600°C/100h/Laborluft)



Abbildung 84: Fotografische Aufnahme einer in Gänze alitierten Verdichterschaufel für eine Flugzeugturbine

3.1.4 Härtemessungen

Zur Bestimmung der Versprödung der Randzonen wurden die metallographischen Querschliffe mit einem Mikrohärteprüfer untersucht. Die Härtemessungen erfolgten in mehreren Linien, deren Werte gemittelt wurden. In Abbildung 85 sind die Härteprofile bei 600°C in Luft für 120h isotherm bzgl. thermozyklisch ausgelagerter Ti-Proben eingezeichnet. Die Randzone unterhalb der TiO₂-Schicht ist im Vergleich zum Bulkmaterial deutlich aufgehärtet. Die Härteprofile korrelieren mit den ESMA-Analysen zur Sauerstoffeindiffusion. Der Anstieg der Härte wird durch den eindiffundierten, gelösten Sauerstoff verursacht. Die isotherm ausgelagerte Probe weist höhere Werte als die thermozyklisch ausgelagerten Proben, was auf die kontinuierliche Eindiffusion zurückgeführt wird. Bei den thermozyklischen Auslagerungen wird die Eindiffusion jedes Mal unterbrochen. Die Härtemessungen der behandelten Proben ergaben keinen Anstieg in der Metallrandzone unterhalb der Ti_xAl_y-Diffusionsschichten im Vergleich mit der Probenmitte. Die Härte liegt über den gesamten gemessenen Bereich im Rahmen der Messgenauigkeit bei ca. 200-250 Vickers (Abb. 86).

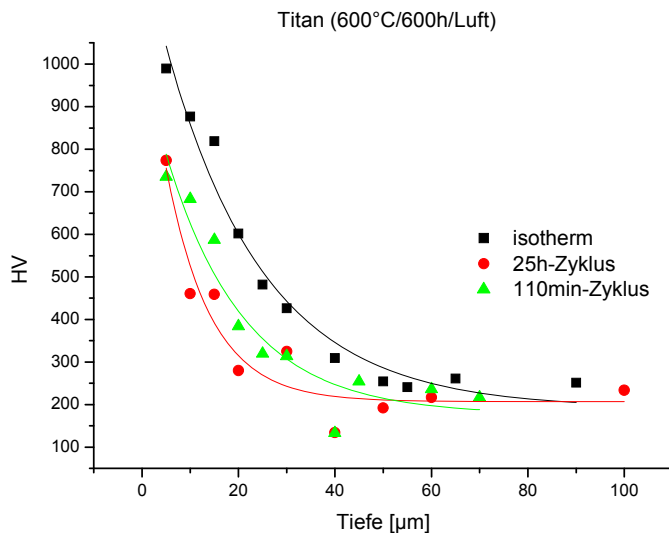


Abbildung 85: Härteprofile der bei 600°C in Luft für 600h unterschiedlich ausgelagerten, unbehandelten Ti-Proben

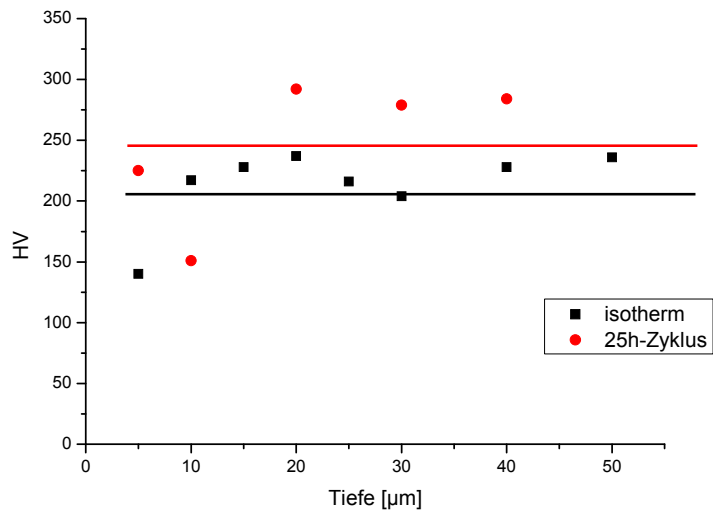


Abbildung 86: Härteprofile der alitierten und fluorierten Ti-Proben nach thermozyklischer Auslagerung bei 600°C in Luft für 600h

3.1.5 Mechanische Untersuchungen

Mechanische 4-Punkt-Biegeversuche wurden mit rechteckigen Proben (80 x 5 x 2 mm) bei RT durchgeführt. Dabei traten unvorhergesehene Probleme mit der Prüfmaschine auf, so dass hier noch keine Spannungs/Dehnungsdiagramme gezeigt werden können. Die Untersuchungen laufen jedoch auch nach Abschluss des Projekts weiter, um insbesondere auch dem Projekt-begleitenden Ausschuss oder auch allen sonstigen Interessenten diese Daten zu liefern. Darüber hinaus sollen zusätzlich Ermüdungsversuche durchgeführt werden. Die neuen Ergebnisse werden zeitnah in einer Veröffentlichung publiziert und in einem aktualisierten Schlussbericht, der bei der Forschungsstelle 1 angefordert werden kann, veröffentlicht.

3.2 Arbeiten an der Forschungsstelle 2

3.2.1 Gemeinsames Sputtern von Al und Ti

Gemeinsam wurden Al und Ti in Vorversuchen auf Silizium (Versuche 1, 2) und Titan (Versuch 3) gesputtert. Hierbei wurden folgende Versuche durchgeführt;

- 1) Vakuum 1×10^{-4} Pa, Arbeitsdruck 0.5 Pa, Zeit 20 min, Gas Ar, Substrat Si
 Proben: Al-Ti S1, Al-Ti S2, Al-Ti S3 und Al-Ti S4
 Schichtdicken: 887, 527, 511 und 285 nm

	Spannung (V)	Strom (A)	Leistung (W)
Al-Magnetron	711	0.29	204
Ti-Magnetron	441	0.81	352

Tabelle 4: Parameter des ersten Versuchs

Die Probe S1 war dem Al-Magnetron am nächsten, so dass auf dieser vor allem Al abgeschieden wurde. Die Probe S4 war näher dem Ti-Magnetron, so dass die Schicht auf dieser Probe mehr Ti enthält. In Abbildung 87 ist dies schematisch zu sehen.

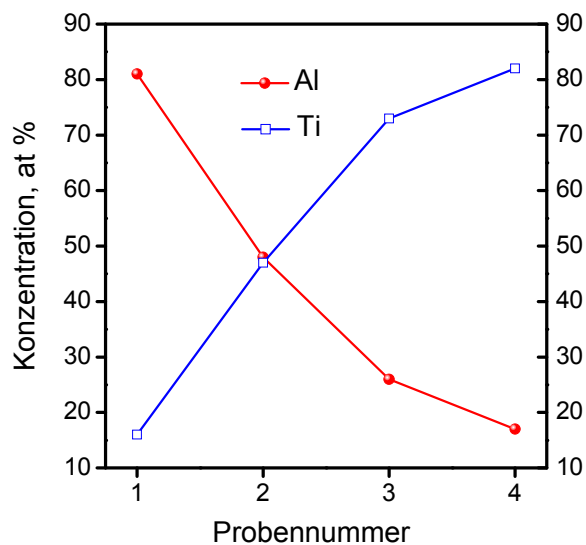


Abbildung 87: Schema der Al- und Ti-Konzentrationen in den Schichten auf den Proben S1 – S4

- 2) Vakuum 1×10^{-4} Pa, Arbeitsdruck 0.5 Pa, Zeit 20 min, Gas Ar, Substrat Si
 Proben: Al-Ti S5, Al-Ti S6, Al-Ti S7 und Al-Ti S8
 Schichtdicken: 1041, 650, 600 und 540 nm

	Spannung (V)	Strom (A)	Leistung (W)
Al-Magnetron	711	0.34	245
Ti-Magnetron	436	0.82	353

Tabelle 5: Parameter des zweiten Versuchs

3) Vakuum 1×10^{-4} Pa, Arbeitsdruck 0.5 Pa, Zeit 10 min, Gas Ar, Substrat Titan
 Proben: Al-Ti T1, Al-Ti T2, Al-Ti T3 und Al-Ti T4
 Schichtdicken: aufgrund der Rauigkeit der Proben nicht messbar

	Spannung (V)	Strom (A)	Leistung (W)
Al-Magnetron	711	0.36	256
Ti-Magnetron	435	0.81	353

Tabelle 6: Parameter des dritten Versuchs

Nach diesen Vorversuchen konnten die Energien so angepasst werden, dass die Abscheiderate beider Elemente annähernd gleich war. Auf diese Weise wurden gemeinsam Al und Ti mit unterschiedlichen Energien auf Ti-Proben beidseitig gesputtert und intermetallische „Ti/Al“-Schichten auf Titan abgeschieden (Abb. 88). Die Eigenschaften der Schichten sind in Tabelle 7 aufgelistet. Einige Proben wurden zusätzlich noch mit Fluor implantiert (Tab. 9).

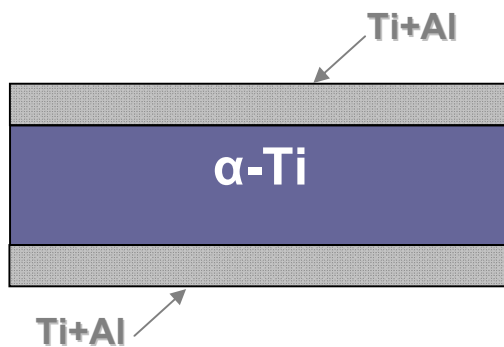


Abbildung 88: Schema der beschichteten Proben

Probe	Schichtdicken [μm] (Ober-/Unterseite)	Al-Gehalt [%] (Ober-/Unterseite)	Ti-Gehalt [%] (Ober-/Unterseite)	Kommentare
AT-5	1.035/0.93	48.25/47.10	51.75/52.90	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
AT-6	1.035/0.93	48.25/47.10	51.75/52.90	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
AT-7	1.038/1.042	47.55/44.68	52.45/55.32	VA (750°C, 8 h) F-PI ³
AT-8	1.038/1.042	47.55/44.68	52.45/55.32	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
AT-9	1.30/1.31	47.02/49.62	52.98/50.38	VA (750°C, 8 h) F-PI ³
AT-10	1.30/1.31	47.02/49.62	52.98/50.38	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
AT-11	1.35/1.404	47.14/45.98	52.86/54.03	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
AT-12	1.35/1.404	47.14/45.98	52.86/54.03	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
AT-13	1.35/1.35	46.48/45.17	53.52/45.76	9.07 % O ₂ gefunden
AT-14	1.350/1.282	50.04/50.82	49.96/49.26	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
AT-15	1.350/1.282	50.04/50.82	49.96/49.26	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
AT-16	1.245/1.331	48.41/51.88	41.35/48.12	10.24% O gefunden
AT-17	1.245/1.331	48.41/51.88	41.35/48.12	10.24% O gefunden
AT-18	1.270/1.246	49.06/49.44	50.94/50.54	Ausgangszustand
AT-19	1.270/1.246	49.06/49.44	50.94/50.54	VA (700°C, 8 h)

Tabelle 7: Parameter der beschichteten Ti-Proben

An den Proben AT-5 und 7 wurden GXR-Untersuchungen durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 89 zu sehen. Eine zusätzliche Rietveld-Analyse ergab die folgenden quantitativen Ergebnisse:

Probe AT-5: TiAl (74 ± 8 %), α-Ti (12 ± 3 %) und Ti₃Al (14 ± 3 %).

Probe AT-7: TiAl (70 ± 7 %), α-Ti (16 ± 3 %) und Ti₃Al (14 ± 3 %).

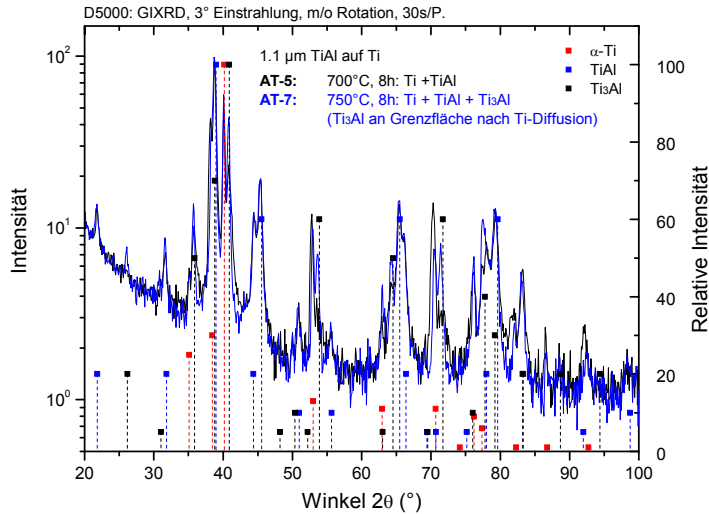


Abbildung 89: XRD-Spektren der Proben AT-5 und AT-7

Neben reinem Titan wurden auch drei technische Ti-Legierungen beschichtet. Die Zusammensetzungen dieser Legierungen waren wie folgt;

IMI 834: α- + β-alloy (Ti-5.8%Al-4%Sn-3.5%Zr-0.7%Nb-0.5%Mo-0.3%Si)

Ti 6242: α- + β-alloy (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si)

Ti 6246: β-alloy (Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo).

Probe	Schichtdicken [μm] (Ober-/Unterseite)	Al-Gehalt [%] (Ober-/Unterseite)	Ti-Gehalt [%] (Ober-/Unterseite)	Kommentare
IMI 834				
IMI-A1	1.382/1.316	47.94/48.00	52.06/52.00	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
IMI-A2	1.382/1.316	47.94/48.00	52.06/52.00	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
IMI-A3				VA (700°C, 8 h)
IMI-A4				VA (700°C, 8 h)
IMI-A5				VA (700°C, 8 h)
IMI-A6				VA (700°C, 8 h)
IMI-A7				VA (700°C, 8 h)
Ti 6242				
TAB-1	1322/1331	48.62/47.62	51.38/52.38	VA (700°C, 8 h)F-PI ³
TAB-2	1322/1331	48.62/47.62	51.38/52.38	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
TAB-3				VA (700°C, 8 h)
Ti 6246				
TB-1	1.301/1.325	53.82/48.76	46.18/51.24	VA (700°C, 8 h) F-PI ³
TB-2	1.301/1.325			VA (700°C, 8 h) F-PI ³

Tabelle 8: Parameter der beschichteten Ti-Legierungen

Bei diesen Proben variiert das Al/Ti-Verhältnis von 0.75 – 1.5 (Tab. 8). Die Proben AT-14, IMI-A1, TAB-1 und TB-1 wurden zur Analyse der Schichten mit der XRD-Technik untersucht (Abb. 90). Hierbei wurden Daten mit φ -Rotation, d.h. Rotation in der Ebene um die Normale zur Oberfläche, und ohne Rotation verglichen. Zufällig verteilte, kleine Körner oder ein amorphes Material zeigen keine Unterschiede in den beiden unterschiedlichen Messmethoden. Dagegen zeigen Materialien mit einer bestimmten Textur unterschiedliche Intensitäten bei rotierender Messung, so dass manche Signale intensiver, verkleinert oder sogar völlig unterdrückt sein können. Einkristalle zeigen nur Peaks für bestimmte φ -Winkel. Die Messungen der drei Legierungen zeigen praktische keine Unterschiede, so dass gesagt werden kann, dass die abgeschiedenen Schichten amorph sind.

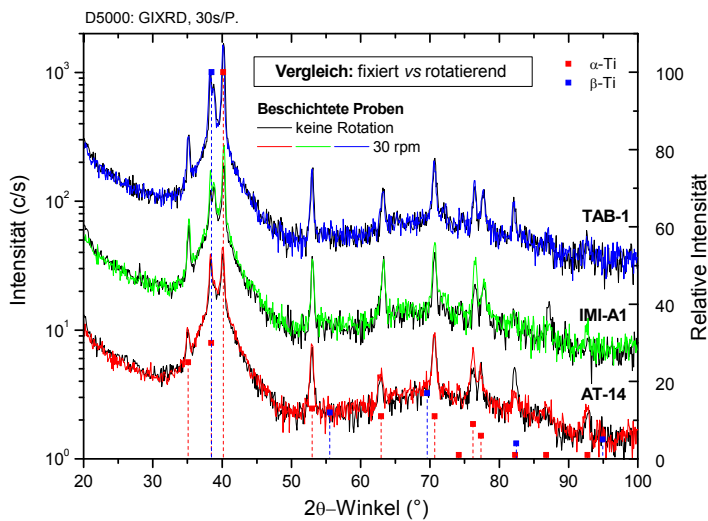


Abbildung 90: XRD-Spektren der Proben AT-14, IMI-A1 und TAB-1

Ergebnisse von Messungen an einer Ti-Probe direkt nach der Abscheidung mit unterschiedlichen Einfallswinkeln ($0.5 - 3^\circ$) sind in Abbildung 91 gezeigt. Höhere Winkel bewirken eine größere Eindringtiefe. Ti wird bei allen Winkeln detektiert und mit zunehmendem Winkel wird das Signal verstärkt. Nachfolgende TEM-Untersuchungen haben gezeigt, dass das Ti-Signal nicht von unreaktiertem Ti aus den Schichten sondern aus dem Substrat bzw. der Grenzfläche Substrat/Ti-reiche Schicht herrührt. Durch XRD wird Ti sowohl aus dem Substrat als auch von der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat nachgewiesen. Die durchschnittliche Korngröße lässt sich durch die Scherrer-Gleichung berechnen, welche die Korngröße mit den Peaks korreliert,

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

wobei K ein Formfaktor, λ die Wellenlänge, β die Peakbreite bei halber Höhe und θ der Bragg-Winkel sind. Die berechnete Korngröße liegt bei 8 – 9 nm (Abb. 92).

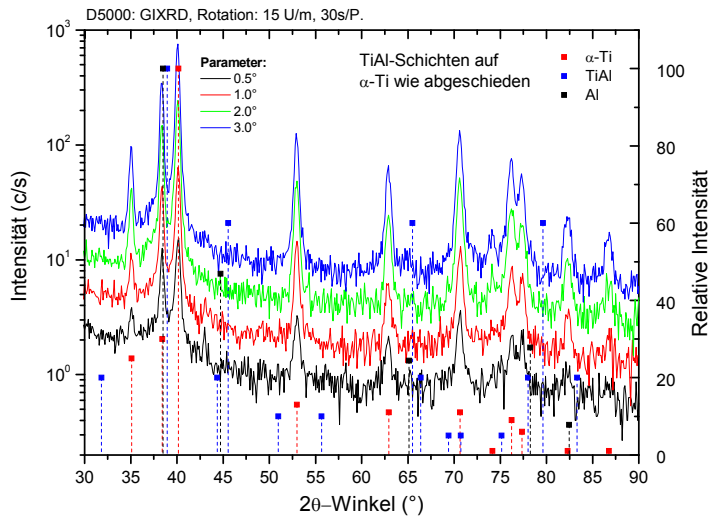


Abbildung 91: XRD-Spektren der Ti-Probe im abgeschiedenen Zustand

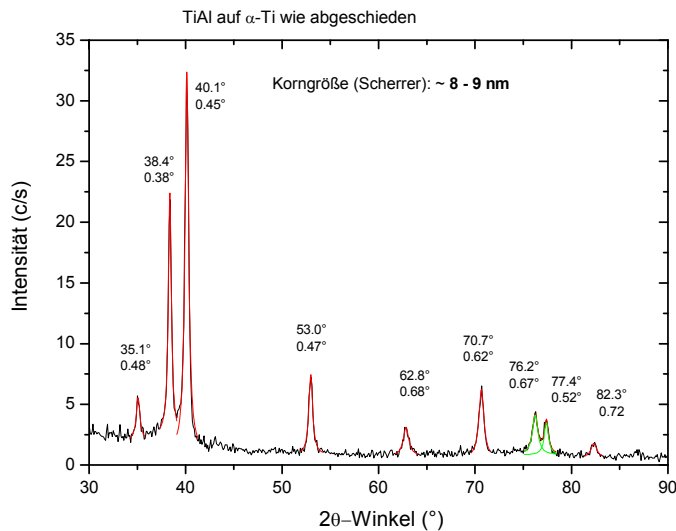


Abbildung 92: XRD-Spektrum der Ti-Probe im abgeschiedenen Zustand zur Korngrößenbestimmung

Zusammenfassend lässt sich über die abgeschiedenen Schichten sagen, dass eine feste Lösung von Al und Ti über die gesamte Schicht vorliegt. Der Sauerstoffgehalt beträgt ca. 8 – 11 At.%. Bei Lagerung an Luft über mehrere Tage nimmt dieser um ca. 2 At.% zu. Auch bei höheren Ti-Gehalten ist der Sauerstoffanteil höher. Es wurden keine Oxide gefunden und der Schichtaufbau ist unabhängig von den getesteten Substraten.

Nach einer thermischen Nachbehandlung im Vakuum (VA) bei 700°C für 8 Stunden ($p < 10^{-6}$ mbar) ergaben sich für die Proben AT-14, IMI-A1, TAB-1 und TB-1 die folgenden XRD-Ergebnisse (Abb. 923).

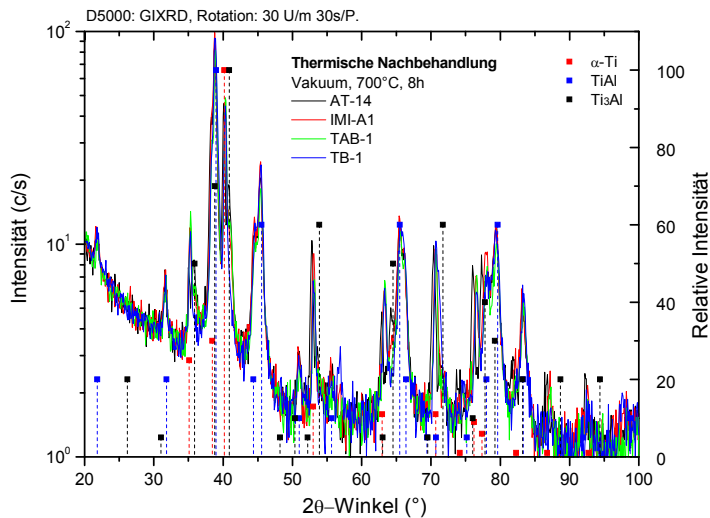


Abbildung 93: XRD-Spektren der Proben AT-14, IMI-A1, TAB-1 und TB-1 nach VA (700°C/8h)

Alle Proben weisen nach VA eine einheitliche Schicht von γ -TiAl als überwiegende Phase und geringen Anteilen von Ti_3Al (vermutlich an der Grenze Substrat/Schicht) bzw. α -Ti auf. Die Rietveld-Methode ergibt einen TiAl-Anteil von 70 – 80%. TEM-Untersuchungen haben gezeigt, dass kein unreaktiertes Ti in den Schichten vorliegt. Ti wurde nur in Form von Ti_3Al -Körnern in einem engen Bereich an der Grenze Substrat/Schicht gefunden. Die Struktur, Qualität und Zusammensetzung der Schichten hängen nicht vom Substrat ab. Die Methode ist daher auch für andere technische Ti-Legierungen anwendbar. Eine Variation der VA-Parameter (700 – 800°C, 4 – 16h) bewirkt keine Veränderung der Schichtstruktur, sondern beeinflusst die Breite der Grenzfläche (Ti_3Al -Anteil) und die Korngröße. Höhere Temperaturen und längere Zeiten vergrößern etwas die Körner. Keine Oxide wurden gefunden. Der O-Anteil war zu gering, um Oxide zu bilden. Nach F-PI³ sahen die Proben bläulich aus, was die typische Erscheinung von implantierten TiAl-Proben ist. Es wurden keine Abplatzungen während der PI³ beobachtet, was eine gute Haftung der Schichten bedeutet, da die PI³ im Vakuum bei ca. 500°C erfolgt.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse für die einzelnen Proben getrennt gezeigt (Abb. 94 – 97).

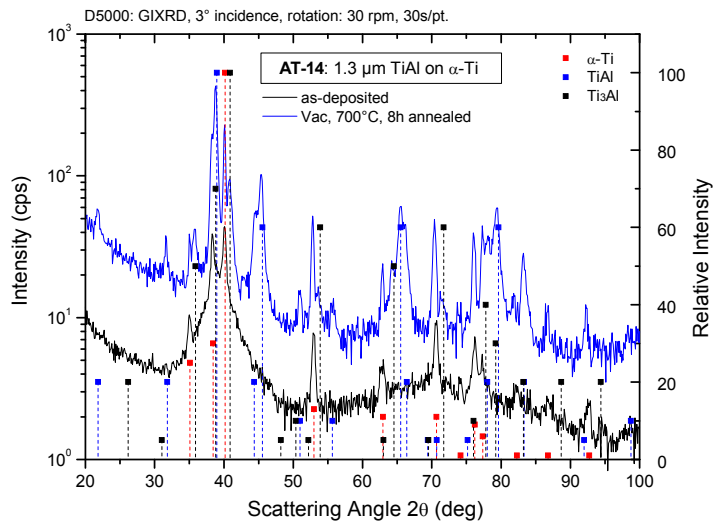


Abbildung 94: XRD-Spektrum der Probe AT-14 direkt nach Abscheidung und nach VA

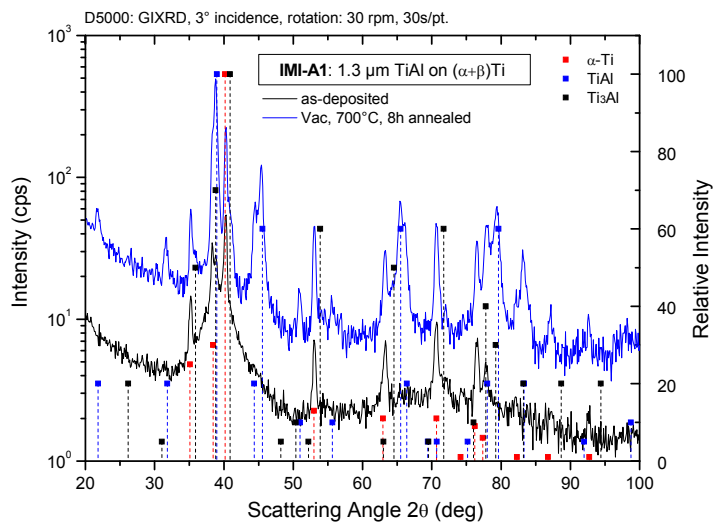


Abbildung 95: XRD-Spektrum der Probe IMI-A1 direkt nach Abscheidung und nach VA

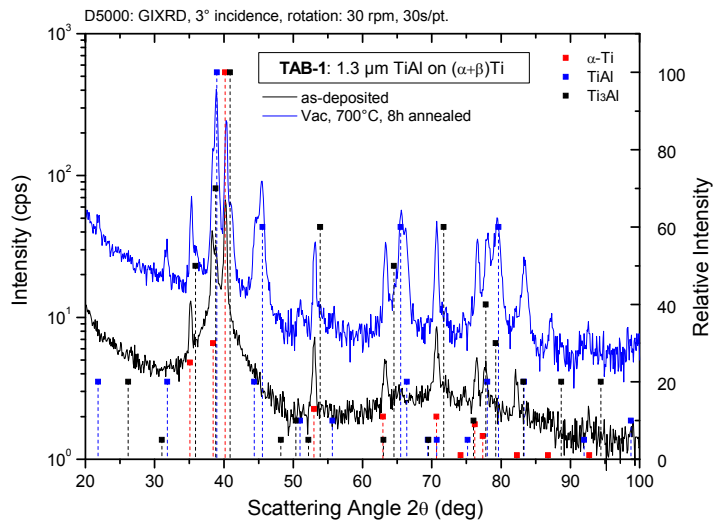


Abbildung 96: XRD-Spektrum der Probe TAB-1 direkt nach Abscheidung und nach VA

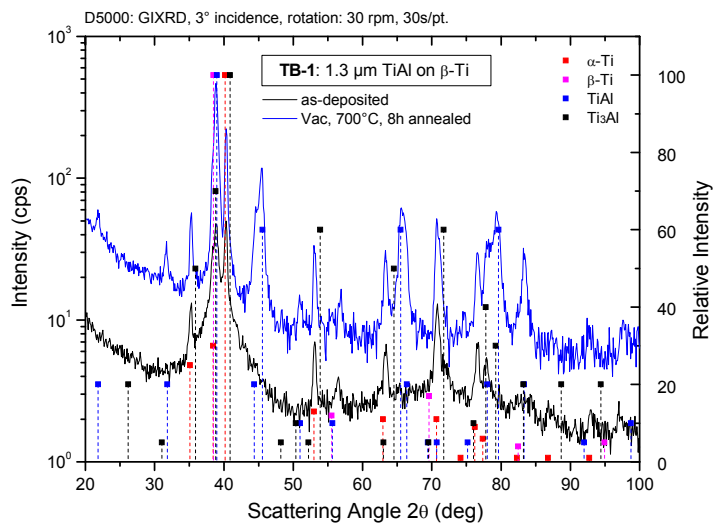


Abbildung 97: XRD-Spektrum der Probe TB-1 direkt nach Abscheidung und nach VA

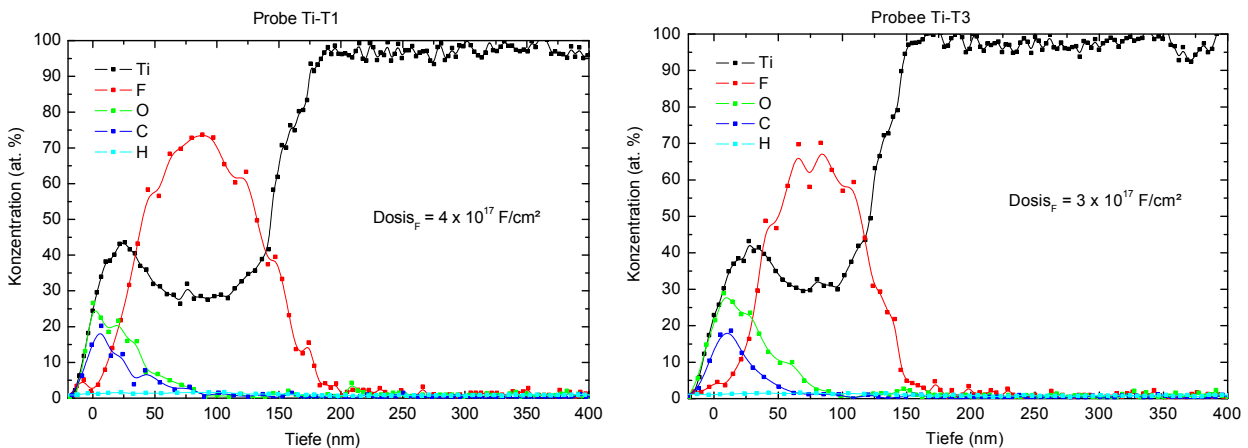
3.2.2 Implantation von F aus einem CH₂F₂/Ar-Plasma in Al/Ti-Strukturen

Aufgrund eines Fehlers in der alten PI³-Anlage musste diese umgebaut werden. Nach diesem Umbau musste die Anlage neu kalibriert werden. Hierbei ergaben sich Unterschiede zum Ausgangszustand. Die Parameter mit denen im abgelaufenen Projekt (IGF-Nr. 252 ZBG) implantiert wurden, konnten nicht mehr reproduziert werden. Der Gasfluss des Ar/CH₂F₂-Gemischs musste an den reduzierten Arbeitsdruck (< 0.5 bar) angepasst werden. Die alte Gasflussrate (GFR) von 15/5 konnte nun kaum noch stabil eingestellt werden. In Tabelle 9 sind daher die Parameter aufgelistet, mit denen fünf Ti-Proben und zum Vergleich eine TiAl-Probe implantiert wurden.

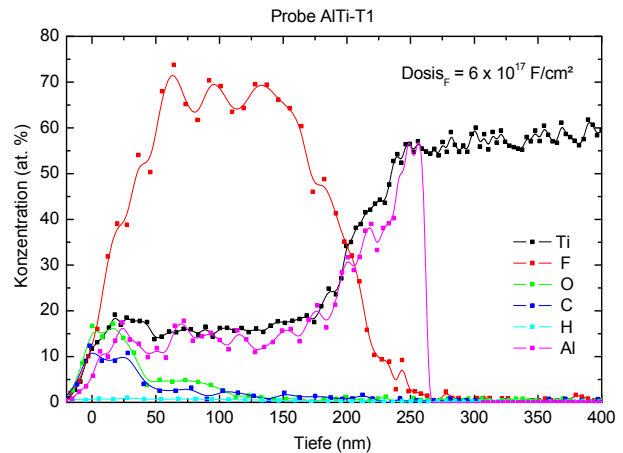
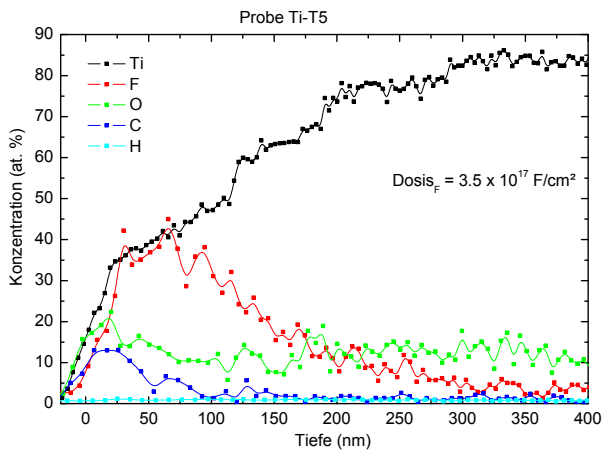
Probe	Pulslänge [μs]	RF-Leistung [W]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [Sccm]	Pulszahl	Zeit [Min]
Ti-T1	10	400	30	750	15/5	1×10 ⁶	22
Ti-T2	10	400	30	750	15/5	1×10 ⁶	22
Ti-T3	10	400	30	750	10/5	1×10 ⁶	22
Ti-T4	10	400	30	750	10/5	1×10 ⁶	22
Ti-T5	10	400	30	750	12/4	1×10 ⁶	22
TiAl-T1	10	400	30	750	12/4	1×10 ⁶	22

Tabelle 9: Neue Parameter der F-PI³ nach Umbau der Anlage

Die Proben T1, 3 und 5 sowie die TiAl-Probe wurden mittels ERDA untersucht. Die Elementprofile sind in den folgenden Abbildungen (98 – 101) gezeigt. Die Profile der Proben T1 und 3 sind ähnlich, obwohl das Verhältnis von Ar zu CH₂F₂ einmal 3/1 (T1) bzw. 2/1 (T3) ist. Die Profile der Probe T5 unterscheiden sich dagegen sehr. Das Fluorprofil ist flacher und reicht weiter in die Tiefe. Das Fluormaximum ist geringer (40 At.% gegenüber 70 At.%). Der Anstieg des Titanprofils ist konstant und Sauerstoff ist nicht nur an der Oberfläche zu finden. Das Verhältnis von Ar zu CH₂F₂ ist dagegen gleich wie bei Probe T1 (15/5 = 3, 12/4 = 3).



Abbildungen 98 + 99: ERDA-Elementprofile von Ti, F, C, O, H der Proben Ti-T1 und 3



Abbildungen 100 + 101: ERDA-Elementprofile von Ti, F, C, O, H der Proben Ti-T5 und AlTi-T1

Ti/Al-Strukturen wurden durch Anreicherung von Al (in-pack und out-of-pack Pulverpackprozess) auf Ti-Proben ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) erzielt und diese implantiert (Tab. 10).

Probe	Behandlung
Ti-Al 201	In-pack Alitierung
Ti-Al 202	In-pack Alitierung
Ti-Al 203	In-pack Alitierung
Ti-Al 204	In-pack Alitierung
Ti-Al 301	Out-of-pack Alitierung
Ti-Al 302	Out-of-pack Alitierung

Tabelle 10: Liste der alitierten Proben für die F-PI³

Drei Proben wurden beidseitig mit den alten Parametern implantiert (Tab. 11), wobei zu bemerken ist, dass diese in der umgebauten Anlage nur bedingt umgesetzt werden können, da der Arbeitsdruck dann zu hoch und das Plasma instabil wird.

Probe	Pulslänge [μs]	RF-Leistung [W]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [Sccm]	Pulszahl	Zeit [Min]
Ti-Al 201	10	400	30	750	15/5	1×10^6	22
Ti-Al 202	10	400	30	750	15/5	1×10^6	22
Ti-Al 301	10	400	30	750	15/5	1×10^6	22

Tabelle 11: „Alte“ Parameter der F-PI³

Die anderen drei Proben wurden beidseitig mit einer reduzierten Gasflussrate (10/5) implantiert (Tab. 12), um den neuen, geringeren Arbeitsdruck von 0.5 Pa zu gewährleisten

Probe	Pulslänge [μs]	RF-Leistung [W]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [Scm]	Pulszahl	Zeit [Min]
Ti-Al 203	10	400	30	750	10/5	1×10^6	22
Ti-Al 204	10	400	30	750	10/5	1×10^6	22
Ti-Al 302	10	400	30	750	10/5	1×10^6	22

Tabelle 12: „Neue“ Parameter der F-PI³

Die Beamline-Implantation von Al in Titan ergibt auch eine Al-Anreicherung in der Oberflächenrandzone. Hierbei wurde ein für eine Implantation typisches Gaußprofil mit einem Maximum von ca. 20 At.% bis in eine Tiefe von ca. 100 nm gefunden (Abb. 102). Die Unterschiede in den Al-Profilen nach BLI² und MS (s.u.) werden auf die deutlich tieferen Temperaturen bei der BLI² (< 200°C) als in der Hybridanlage (>450°C) zurückgeführt. Zusätzlich wurde die Probe mit Fluor implantiert.

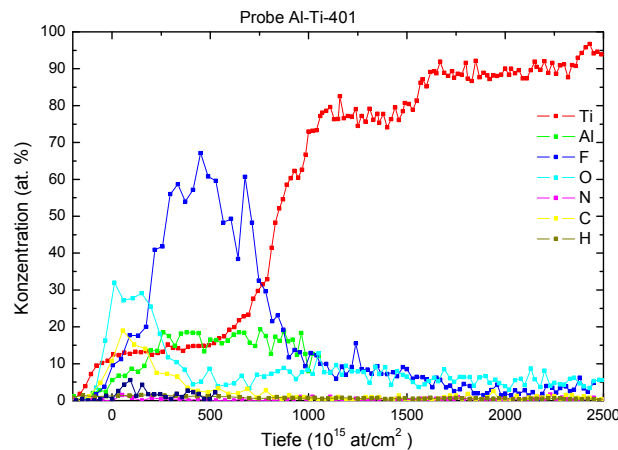


Abbildung 102: ERDA-Profile nach Al-BLI² und F-PI³

Die Profile zeigen, dass in beiden Proben im Maximum ca. 10 At.% Al bis in eine Tiefe von ca. 60 nm gefunden wurde, obwohl die Probe HA-05 1.5h und somit mehr als dreimal so lange als die Probe HA-01 behandelt worden war. Die Ergebnisse sprechen für eine Al-Diffusion im Ti-Substrat, was die breiten und flachen Al-Profile erklärt. Die Temperatur bei dem MS betrug etwas mehr als 450°C. Fluor wurde in beiden Proben nicht gefunden. Sauerstoff wurde im Randbereich nachgewiesen, während Wasser- und Stickstoff nicht bzw. nur in Spuren detektiert wurden.

Zur Bestimmung der Fluorprofile wurde ERDA-Messungen an den Proben AT-14, IMI-A1, TAB-1 und TB-1 nach VA (700°C, 8 h) und F-PI³ mit einem CH₂F₂/Ar-Plasma durchgeführt. Diesen Proben durchliefen einen kompletten Beschichtungsprozess, d.h. Abscheidung (MS), thermische Nachbehandlung im Vakuum (VA) und Fluorimplantation (PI³). Die zuvor bestimmten optimalen Implantationsparameter waren; Pulszeit $\tau = 10 \mu\text{s}$, Leistung $P = 400 \text{ W}$, Spannung $U = -30 \text{ kV}$, Frequenz $f = 750 \text{ Hz}$, Pulszahl $N = 1 \times 10^6$, Zeit $t = 22 \text{ min}$. Die resultierenden Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen (103 – 106) dargestellt.

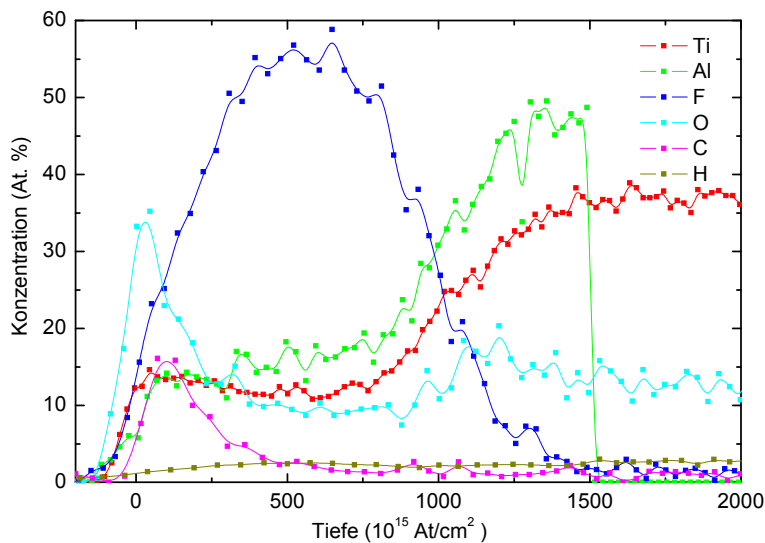


Abbildung 103: ERDA-Tiefenprofile der Probe AT-14 (implantierte F-Dosis $D_F = 5.15 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$)

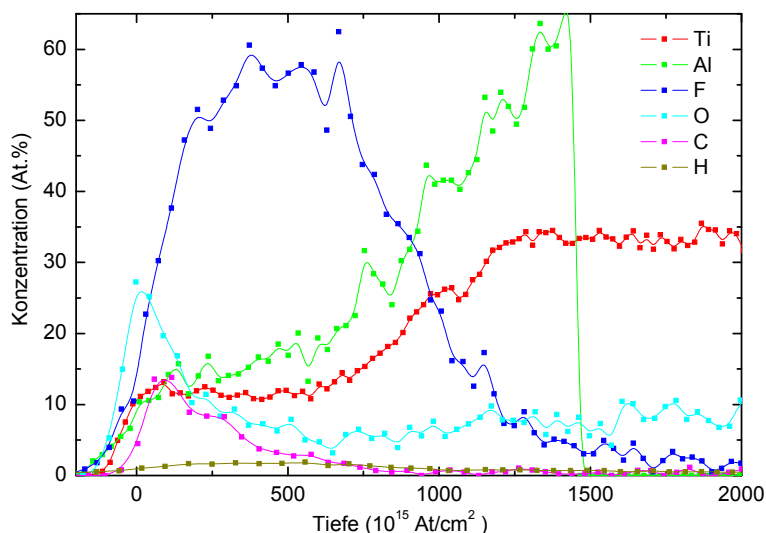


Abbildung 104: ERDA-Tiefenprofile der Probe IMI-A1 (implantierte F-Dosis $D_F = 5.25 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$)

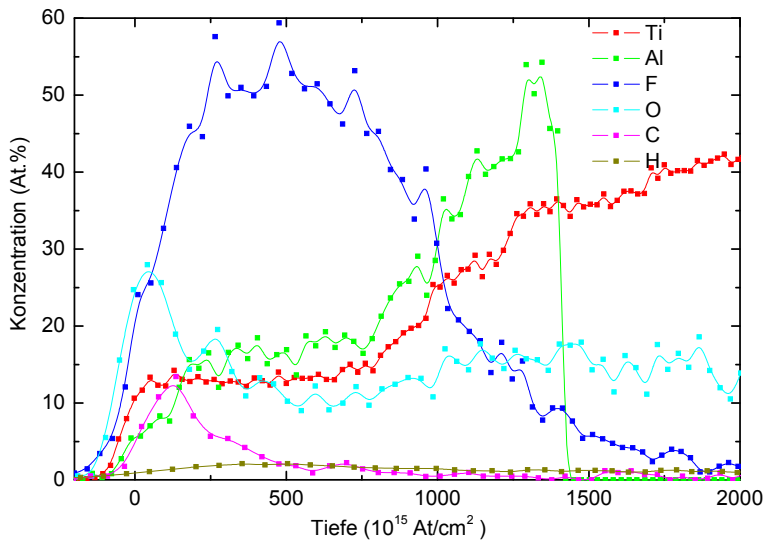


Abbildung 105: ERDA-Tiefenprofile der Probe TAB-1 (implantierte F-Dosis $D_F = 5.31 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$)

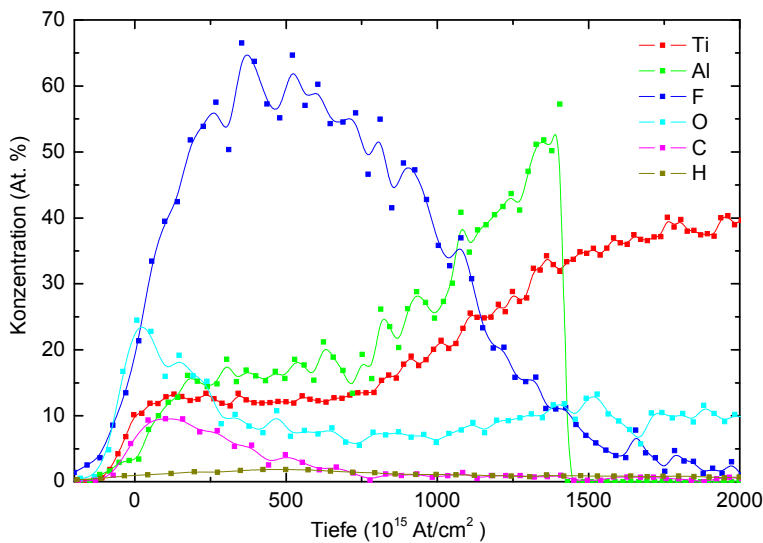


Abbildung 106: ERDA-Tiefenprofile der Probe TB-1 (implantierte F-Dosis $D_F = 6.21 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$)

Bei all diesen Proben wird ein deutlicher, breiter Fluorpeak bei einem Maximum von ca. 130 nm gefunden. An der Oberfläche wird etwas Kohlenstoff nachgewiesen. Sauerstoff ist mit durchschnittlich 10 At.% über die gesamte Dicke der Schicht verteilt. Die Schichten sind leicht an Al angereichert. Die Profile entsprechen den schon früher auf TiAl gefundenen (Abb. 107).

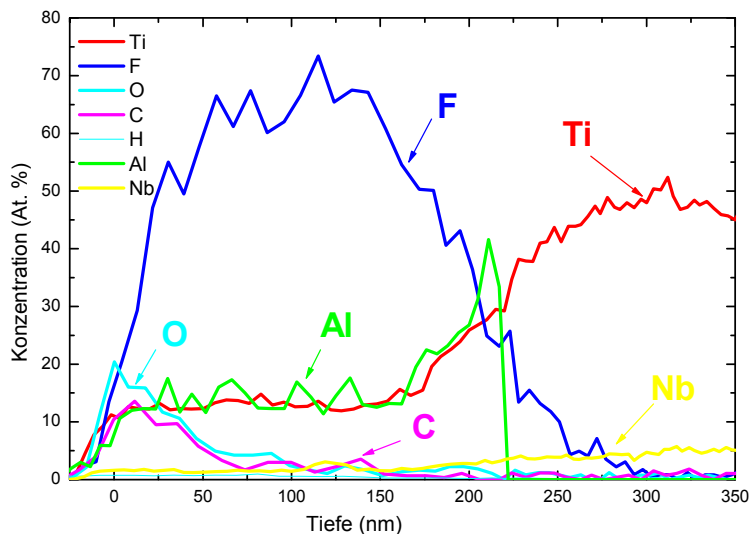


Abbildung 107: ERDA-Tiefenprofile einer γ -TiAl-Probe nach optimierter F-PI³

Bei der Verwendung eines $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ -Plasmas werden die Proben immer mit Kohlenstoff kontaminiert. Dieser stört die Oxidationsbeständigkeit zwar nicht, doch wurden auch andere Prekursororgane gesucht, um dies zu vermeiden bzw. auch um eine Verunreinigung durch den Wasserstoff in CH_2F_2 auszuschließen. Siliziumtetrafluorid (SiF_4) wird z.B. genutzt, um metallische Silizide, Silikone oder Polysilikonfilme zu ätzen. In einem Hochfrequenzfeld dissoziiert das Molekül unter Bildung hochreaktiver Fluorionen. SiF_4 kann SiO_2 und Si-Nitrid selektiv isotrop ätzen. Außerdem wird es zur Implantation von Si^+ - und F^+ -Ionen verwendet. Daher wurden auch Versuche mit einem SiF_4/Ar -Plasma durchgeführt. Die Parameter der PI³ mit CH_2F_2 wurden zunächst ohne Veränderungen übernommen ($\tau = 10 \mu\text{s}$, $P = 400 \text{ W}$, $f = 750 \text{ Hz}$ and $\text{GFR} = 12/4$). Die Spannung musste allerdings von 30 auf 25 kV reduziert werden. Die Implantationszeit wurde auf 11min verkürzt. Drei Proben (Ti-D1 (bestehend aus α -Ti), TiAl-A (bestehend aus γ -TiAl) und Si-F1 (bestehend aus reinem Si) wurden mit SiF_4 implantiert und die Tiefenprofile mit RBS untersucht. Auf der Probe TiAl-A wurde das Si mit einer Menge von ca. 7 At.% nahe der Oberfläche bis ca. 70 nm Tiefe bestimmt (Abb. 108). Die Konzentration sinkt bis 140 nm auf ca. 2 At.% ab. Das Fluor wurde bis 140 nm mit ca. 65 At.% implantiert. Auf der Ti-Probe (Ti-D1) wurde Si im Oberflächenrandbereich bis 13 nm mit einer Menge von ca. 35 At.% nachgewiesen (Abb. 109). In größere Tiefen bis 150 nm wurde kein Si gefunden. Umgekehrt liegt die Konzentration von F im Randbereich bis 13 nm nur bei 10 At.%, während in Bereiche bis 150 nm die F-Konzentration auf 75 At.% ansteigt. Auf der Probe Si-F1 wurde kein F gefunden. Dies lässt sich auf die starke Ätzwirkung der F-Ionen auf die Si-Oberfläche zurückführen.

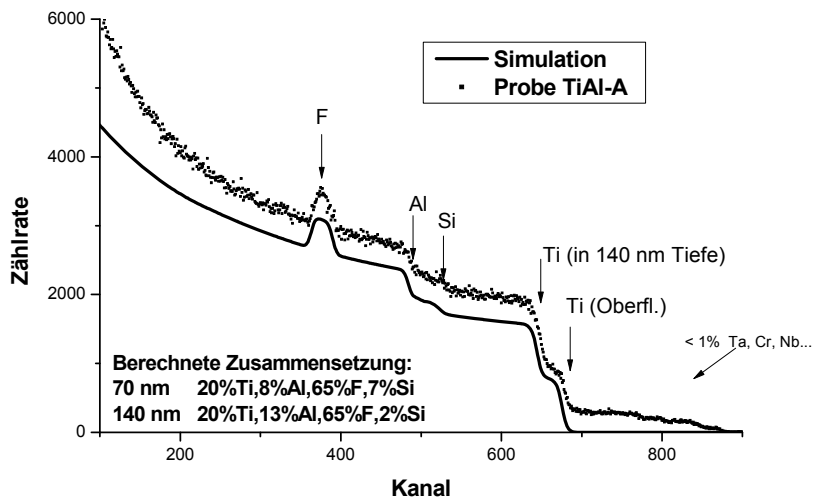


Abbildung 108: RBS-Spektrum der Probe TiAl-A

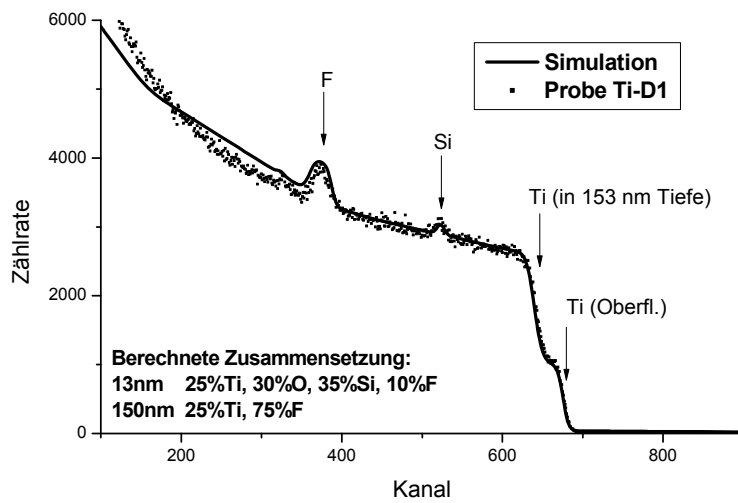


Abbildung 109: RBS-Spektrum der Probe Ti-D1

Eine ERDA-Analyse zeigt eine genauere Verteilung der Elemente in der Randzone der Probe TiAl-A (Abb. 110). Das F-Profil zeigt ein Maximum von ca. 65 At.% in einer Tiefe 100 nm, was mit der RBS-Messung übereinstimmt. Das Si-Profil ist viel flacher und schmaler. Das Maximum reicht bis ca. 15 At.% in einer Tiefe von 25 nm. Die gemessene Dosis von F beträgt $D_F = 3.30 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$, während die Si-Dosis eine Zehnerpotenz kleiner ist $D_{Si} = 3.60 \times 10^{16} \text{ Si/cm}^2$.

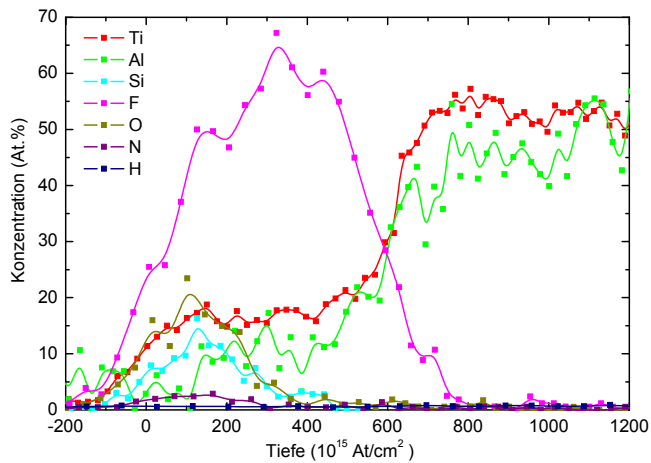


Abbildung 110: ERDA-Tiefenprofile der Probe TiAl-A

Die ERDA-Messung einer implantierten Si-Probe zeigt einen kleinen F-Peak (Abb. 111). Die implantierte F-Menge beläuft sich auf $D_F = 1.44 \times 10^{16} \text{ F/cm}^2$, was deutlich geringer als bei der TiAl-Probe ist. Auch wurden geringe Mengen an Ti gefunden ($D_{Ti} = 1.05 \times 10^{16} \text{ Ti/cm}^2$). Dies kann durch Absputtern des Ti-Probenhalters durch Ar-Ionen und folglich das Einbringen von Ti-Ionen in das Plasma während der PI^3 erfolgt sein.

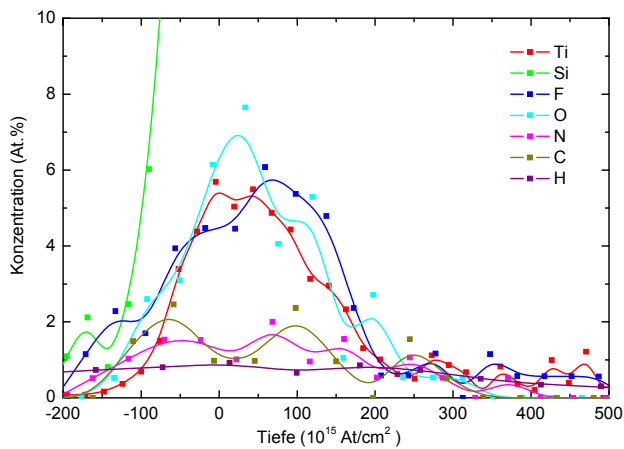


Abbildung 111: ERDA-Tiefenprofile der Probe Si-F1

Beim Vergleich der Ergebnisse der herkömmlichen PI³ mit einem CH₂F₂/Ar-Plasma (Abb. 112) ergeben sich praktisch keine Unterschiede in den Tiefenprofilen. Die implantierte Dosis bei der herkömmlichen PI³ betrug $D_F = 3.44 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$, was fast gleich der PI³ mit SiF₄ ist (s.o.).

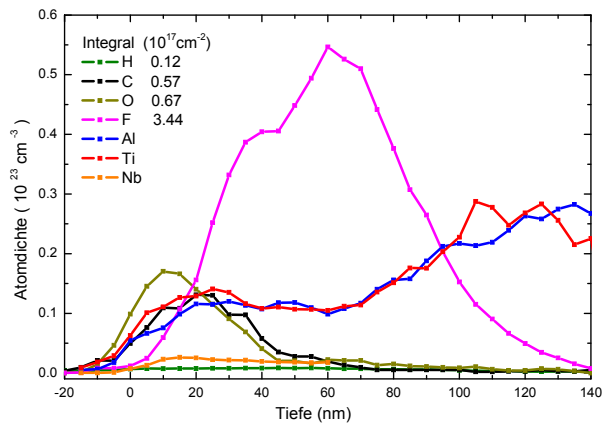
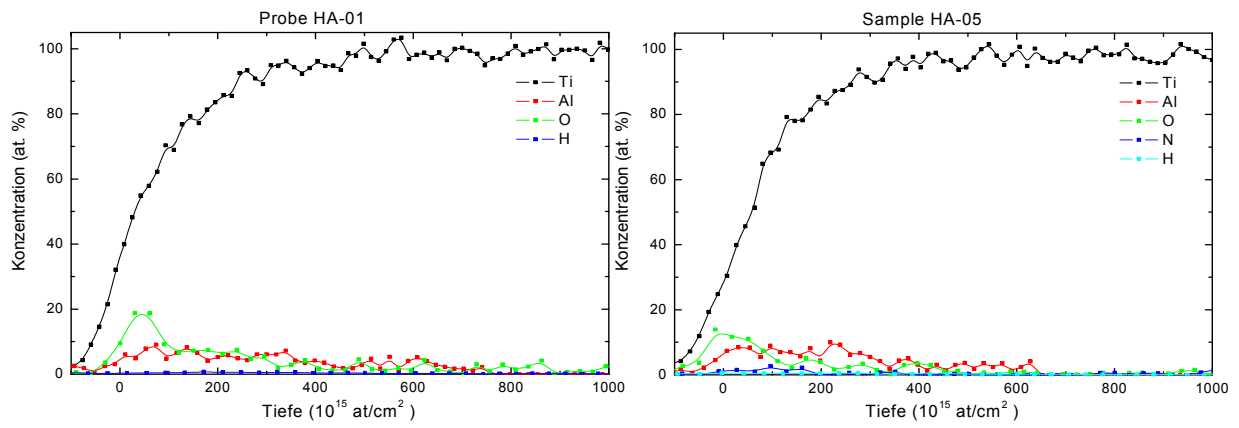


Abbildung 112: ERDA-Tiefenprofile einer γ -TiAl-Probe nach „alter“ PI³ mit einem CH₂F₂/Ar-Plasma

Die Vorteile der Verwendung von SiF₄ liegen in einer Reduzierung der Implantationszeit, der Verhinderung einer Kontamination der Probenoberfläche mit Kohlenstoff und Wasserstoff sowie in der Co-Implantation von Si in die Randzone, was sich positiv auf die Oxidationsbeständigkeit von TiAl auswirkt [17].

3.2.3 Anlage zur gemeinsamen MS/PI³-Behandlung

An der Forschungsstelle 2 wurde eine Hybridanlage aufgebaut, die im Prinzip aus einer PI³-Kammer besteht, in der zusätzlich noch zwei Targets eingebaut wurden und somit die Möglichkeit zum Magnetronspütern (MS) gegeben ist. In Kapitel 2 (Abb. 10) ist ein Schema der Anlage dargestellt. Die zwei Magnetrone sind in Richtung auf die RF-Antenne ausgerichtet. Die gesputterten Ionen werden somit über das Plasma in die Oberfläche der Probe implantiert. Sechs Titanproben (HA-01 – 06) wurden in dieser neuen Anlage unterschiedlich lange mit Aluminium besputtert. Die Behandlungszeiten waren 25 min (HA-01 – 04) und 90 min (HA-05, 06). Die ERDA-Profile zweier Proben sind in den folgenden Abbildungen gezeigt (Abb. 113, 114). Die Al-Profile sind sehr flach ($\leq 10 \text{ At.}\%$).



Abbildungen 113 + 114: ERDA-Profile der Proben nach 25 (links) bzw. 90 min (rechts) MS-Behandlung

4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen das Potential der Kombination von Al-Anreicherung in der Oberfläche und nachträglicher Fluorierung für die Erhöhung der Beständigkeit von Ti-Legierungen bzw. Bauteilen aus Titan in oxidierenden Hochtemperaturumgebungen. Eine alleinige Fluorierung bzw. Alitierung bewirkt keine ausreichende Oxidationsbeständigkeit bzw. Verhinderung der Randzonenversprödung durch Sauerstoffeindiffusion. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Ti steigt von α -Ti zu α_2 -Ti₃Al an und nimmt dann mit weiter zunehmendem Al-Anteil bis zu γ -TiAl ab. Die ausreichend mit Al angereicherte Randzone ($\geq 40\%$) wird somit nicht durch O₂ versprödet. Der Al-Gehalt sollte allerdings nicht über 70% steigen, da sonst spröde Al-reiche intermetallische Phasen gebildet werden können (TiAl₃). Die F-PI³ in alitierte Ti-Legierungen ist problemlos möglich. Die aus vorangegangenen Projekten gewonnenen Parameter für die Implantation in TiAl-Legierungen können auch bei Ti-Legierungen angewendet werden. Ein Pulverpackprozess mit reinem Al bewirkt auf allen untersuchten Substraten die Bildung der spröden Phase TiAl₃. Diese Schicht sollte möglichst dünn sein, damit die Neigung zu Rissen beim Abkühlen verringert wird. Die Risse in dicken TiAl₃-Schichten sind zwar durch Al₂O₃ geschlossen, stellen aber eine Schwachstelle im Schutzschichtsystem dar. Die Verwendung einer Mischung von Al und Ti für den Packprozess (600°C/5h/Ar) liefert sehr gute Ergebnisse, da hier dünne TiAl₃-Schichten ($< 5 \mu\text{m}$) gebildet wurden, die keine Risse aufweisen. Oxidationsversuche haben gezeigt, dass auch diese dünnen Schichten in Kombination mit einer Fluorierung schützende Aluminiumoxidschichten ausbilden, die die Sauerstoffeindiffusion in das Substrat verhindern. Die Sauerstoffanreicherung in der Randzone korreliert mit einer Versprödung, die sich in einer höheren Härte dieser Randzone im Vergleich zum Substrat äußert. Diese wird durch die Kombination von Al-Anreicherung und Fluorierung unterdrückt.

Alternativ lassen sich durch Magnetronsputtern (MS) mit Al noch dünnere Al-Schichten aufbringen. Diese müssen aber erst durch eine Wärmebehandlung (Al-Eindiffusion bzw. Ti-Auswärtsdiffusion) in eine intermetallische Ti_xAl_y-Phase umgewandelt werden. Auch eine kombiniert Abscheidung von Al und Ti durch MS ist möglich. TiAl kann ebenfalls durch MS mit einem TiAl-Target aufgebracht werden, wobei diese Schichten auch sehr dünn sind. Der Sputterprozess muss ebenfalls noch optimiert werden, da diese sehr dünnen Al-Schichten keine ausreichende Schutzwirkung bieten. Die Erhöhung der Spannung ermöglicht das Abscheiden dickerer Schichten. Ein Dreistufenprozess wurde entwickelt, der (i) gleichzeitiges Sputtern von Al und Ti auf Ti-Proben (MS), (ii) eine thermische Nachbehandlung im Vakuum (Vacuum Annealing, VA) und (iii) die Implantation von Fluor (PI³) umfasst.

Die abgeschiedenen Schichten bestehen direkt nach dem Sputtern aus einer TiAl-Phase ($d = 0.204 \text{ nm}$ durch TEM bestimmt), die homogen und feinkristallin ist (Korngröße $\sim 10 \text{ nm}$ durch XRD und TEM nachgewiesen), in der keine Oxide gefunden wurden aber ca. 8 – 10 At.% Sauerstoff enthalten sind (durch EDX und ERDA ermittelt).

Nach dem VA haben sich die Schichten verändert. Das Coating besteht aus γ -TiAl mit einer Korngröße von 10 – 30 nm, was durch XRD und TEM nachgewiesen wurde. An der Grenzfläche zum Substrat hat sich eine dünne Ti₃Al-Schicht gebildet, was durch TEM nachgewiesen wurde. Die Profile von Al und Ti verschmelzen miteinander, was als Zeichen für eine gute Haftung der Schichten auf dem Substrat betrachtet werden kann.

Auch nach VA wurden keine Oxide gefunden. Weiterhin wird das Verfahren nicht vom Substrat beeinflusst. Der gesamte Prozess kann innerhalb von ca. 40 min mit sehr gut reproduzierbaren Ergebnissen durchgeführt werden. Das MS und die PI³ dauern jeweils ca. 10 - 20 min. Als Precursoren für die PI³ können sowohl CH₂F₂ als auch SiF₄ eingesetzt werden

5. Literatur

- [1] G. Lütjering, J.C. Williams, "*Titanium*", Springer Berlin 2003
- [2] F.H. Froes, in *Mater. Sci. Tech.* ed.: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, VCH Weinheim (1996) 399
- [3] Kyoto Protocol, 3rd conference of the parties to the United Nations framework convention on climate, Kyoto 1997
- [4] C. Leyens, M. Peters, „*Titan und Titanlegierungen*“, DGM Oberursel 1996
- [5] U. Zwicker, „*Titan und Titanlegierungen*“, Springer Berlin 1974
- [6] J.L. Smialek, J.A. Nesbitt, W.J. Brindley, M.P. Brady, J.K. Doychak, R.M. Dickerson, D.R. Hull, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 364 (1995) 1935
- [7] A. Rahmel, P.J. Spencer, *Oxid. Met.* 35-1/2 (1991) 53
- [8] A. Rahmel, W.J. Quadakkers, M. Schütze, *Mat. and Corros.* 46 (1995) 271
- [9] M. Schütze, M. Hald, *Mat. Sci. Eng.* A239-240 (1997) 847
- [10] O.E. Kosing, R. Scharl, H.J. Schmuhl, *Proc. ASME Turbo Expo 2001*, Paper GT 0283 ASME, Warrendale 2001
- [11] I. Zhou, C. Ouchi, D. Eylon, "*Titanium 98*", International Academic Publisher, Beijing 1999
- [12] C. Leyens, M. Peters, "*Titanium and Titanium Alloys*", Wiley-VCH, Weinheim 2003
- [13] A. Donchev, B. Gleeson, M. Schütze, *Intermetallics* 11 (2003) 387
- [14] J.-W. Kim, D.M. Dimiduk, *JOM* 43/8 (1991) 40
- [15] V. Gauthier, F. Dettenwanger, M. Schütze, V. Shemet, W.J. Quadakkers, *Oxid. Met.* 59 (2003) 233
- [16] M. Smith R. A. McMahon, M. Voelskow, W. Skorupa, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 4843
- [17] A. Donchev, M. Schütze, R. Yankov, A. Kolitsch, *Mat. Sci. Forum* 706-709 (2012) 1061

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Enhanced resistance of Ti-alloys against environmental attack by a combined Al-and F-treatment“, TMS 2010 Supplemental Proceedings Vol.3 TMS Warrendale (2010) S. 119
- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Improved environmental resistance of Ti-alloys at elevated temperatures by a combined Al- and F-treatment“, MS&T proceedings on CD (2010)
- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Combined Al- plus F-treatment of Ti-alloys for improved behaviour at elevated temperatures“, Materials and Corrosion 62 (2011) 695

Der Schlussbericht kann in gedruckter Form bei der Forschungsstelle 1 angefordert werden. Eine elektronische Version des Berichts ist auf den Internetseiten der Forschungsstelle 1 abrufbar (<http://kwi.dechema.de>). Weitere Veröffentlichungen sind im Druck bzw. in Vorbereitung.

Konferenzbeiträge

- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Enhancing resistance of Ti-alloys against environmental attack by a combination of Al-enrichment and F-treatment“, Euromat 2009 07.-10.09.2009
- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Enhanced resistance of Ti-alloys against environmental attack by a combined Al-and F-treatment“, TMS 2010 14.-18.02.2010
- R. Yankov, A. Kolitsch, F. Munnik, J. von Borany, A. Donchev, M. Schütze; „Formation of an alumina-containing scale for the surface protection of TiAl alloys and Ti against environmental degradation“, CIMITEC 2010 06.-11.06.2010
- R. Yankov, A. Kolitsch, F. Munnik, J. von Borany, A. Donchev, M. Schütze; „Suppression of oxygen-induced embrittlement in Ti by plasma immersion ion implantation (PIII) based processing“, PSE 2010 13.-17.09.2010
- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Improved environmental resistance of Ti-alloys at elevated temperatures by a combined Al- and F-treatment“, MS&T 2010 17.-21.10.2010
- R. Yankov, A. Kolitsch, F. Munnik, J. von Borany, A. Donchev, M. Schütze; „Surface protection of TiAl alloys and Ti against high-temperature environmental degradation“, Dresdner Werkstoffsymposium 09./10.12.1010
- R. Yankov, A. Kolitsch, J. von Borany, A. Mücklich, F. Munnik, A. Donchev, M. Schütze; „Surface protection of Ti against degradation in high-temperature oxidizing environments“, E-MRS 2011 09.-13.05.2011
- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Suppressing the alpha-casing of Ti-alloys by a combined Al-and F-treatment“, Ti-2011 19.-24.06.2011

- R. Endler, R. Yankov, A. Kolitsch, A. Mücklich, J. von Borany, F. Munnik, A. Donchev, M. Schütze; „Forming an oxidation protective coating on Ti and Ti-based alloys“, PBII&D 2011 08.-12.09.2011
- R. Yankov, A. Kolitsch, J. von Borany, A. Mücklich, F. Munnik, M. Steinert, C. Frenzel, A. Donchev, M. Schütze; „Surface engineering of Ti and low Al content Ti-base alloys for high-temperature environmental protection“, Dresdner Werkstoffsymposium 08./09.12.1011

Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

Danksagung

Das Projekt wurde aus dem Etat des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle sehr herzlich gedankt sei.