

DECHEMA e.V. Karl-Winnacker-Institut
Forschungszentrum Dresden-Rossendorf e.V.
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Universität Frankfurt Institut für Kernphysik

Name der Forschungsstellen

262 ZBG

IGF-Vorhaben-Nr.

01.08.2007 bis 31.07.2009

Bewilligungszeitraum

**Ausführlicher Schlussbericht für den Zeitraum: 01.08.2007 bis
31.07.2009**

(Forschungsstellen 1, 2 und 3)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema: Grenzen des Halogeneffekts für TiAl-Hochtemperaturleichtbau-
legierungen unter industriellen Bedingungen

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Frankfurt am Main, 26.10.2009

Ort, Datum

Prof. M. Schütze

Unterschrift des Leiters der
Forschungsstelle 1

Dresden, 20.10.2009

Ort, Datum

Prof. W. Möller

Unterschrift des Leiters der
Forschungsstelle 2

Frankfurt am Main, 23.10.2009

Ort, Datum

Prof. R. Dörner

Unterschrift des Leiters der
Forschungsstelle 3

Zusammenfassung

Die Verwendung der neuen Werkstoffklasse der intermetallischen Titanaluminide in verschiedenen Hochtemperaturanwendungen bewirkt durch die geringere Dichte dieser Legierungen im Vergleich mit den herkömmlich verwendeten Hochtemperaturstählen bzw. den Nickel- und Cobaltbasislegierungen eine deutlichen Steigerung des Wirkungsgrades von z.B. Flugzeugtriebwerken oder Automotoren. Zurzeit ist die Oxidationsbeständigkeit von TiAl-Legierungen nicht ausreichend, so dass der Einsatz von TiAl-Bauteilen oberhalb von 800°C für längere Zeiträume noch nicht möglich ist. Der Oxidationswiderstand von TiAl lässt sich durch eine Fluorbehandlung deutlich steigern. Während vorangegangener Projekte konnte der positive Fluoreffekt für TiAl-Bauteile in Luft nachgewiesen werden (AiF-Nr. 252 ZBG). Vor einem Einsatz von TiAl-Bauteilen muss jedoch auch das Hochtemperaturoxidationsverhalten unter praxisrelevanten Bedingungen geprüft werden. In diesem Projekt wurde daher die Oxidationsbeständigkeit von unterschiedlich fluorierten TiAl-Proben in wasserhaltiger Luft, in synthetischer Luft mit SO₂ sowie unter thermozyklischen Bedingungen getestet. Die Ergebnisse der Hochtemperaturoxidationsversuche ergaben für F-behandelte Proben auch in SO₂ eine sehr gute Beständigkeit, die mit denen aus reiner synthetischer Luft vergleichbar waren. Untersuchungen in wasserdampfhaltiger Atmosphäre zeigten, dass die Fluorbehandlung auch unter diesen Bedingungen wirkt. Temperaturwechselbeanspruchung bewirkt ebenfalls keine Beeinträchtigung des positiven Fluoreffekts. Das Fluor kann über verschiedene Verfahren in die Oberflächenrandzone von TiAl-Proben eingebracht werden. Als beste Verfahren für eine technische Anwendung erwiesen sich die Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³) und die Oberflächenbehandlung mit fluorhaltigen Polymeren. Die positive Wirkung des Fluors entfaltet sich bei allen Verfahren, sobald diese optimiert wurden. Mit dem Vorhaben wurde der Nachweis für eine Eignung des Fluoreffekts unter dem Blickwinkel einer technischen Anwendung erbracht. Gleichzeitig konnte eine zerstörungsfreie Prüfmethode für technische Bauteile am Beispiel von Turbinenschaufeln entwickelt werden, die im Sinne einer Qualitätssicherung die Messung der Fluorprofile in der Werkstoffoberfläche erlaubt.

Die Ziele des Projekts wurden somit erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Die Ziele des Forschungsvorhabens waren es, die Basis für eine zuverlässige Anwendung des Halogeneffekts für technische TiAl-Legierungen (d.h. Al-Gehalte 40-46 At.%) in der industriellen Praxis zu erarbeiten. Hierzu wurden Forschungsergebnisse für die folgenden Teilaspekte geliefert:

1) Einfluss betriebsnaher Umgebungen

Die Oxidationsbeständigkeit von unbehandeltem TiAl wird signifikant durch die Anwesenheit von Schwefel bzw. SO₂ und H₂O sowie durch thermozyklische Beanspruchung beeinträchtigt. In entsprechenden Oxidationsversuchen wurde dagegen die Beständigkeit fluorierter Proben unter diesen Bedingungen nachgewiesen.

2) Einfluss der Methode der Fluor-Einbringung

Unterschiedliche Fluorierungsmethoden wurden in Verbindung mit Versuchen in betriebsrelevanten Atmosphären und unter thermozyklischer Versuchsführung untersucht. Insbesondere die F-PI³ und die Flüssigphasenbehandlung führten zu der gewünschten signifikanten Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit auch unter Bedingungen, die einem technischen Einsatz nahe kommen.

3) Erarbeitung einer Basis für Qualitätssicherungsmaßnahmen

Die Behandlung von realen Bauteilen führt zu vergleichbaren Fluorprofilen wie bei den Laborproben. Die zerstörungsfreie Untersuchung der Fluorprofile an realen Bauteilen bedingt eine spezielle Analytik. Im Rahmen des Projekts wurde daher eine PIGE-Apparatur neu aufgebaut, dass fluorierter Turbinenschaufeln aus TiAl untersucht werden konnten.

Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Die hier mit gamma-TiAl-Legierungen erzielten Ergebnisse bezüglich des an den Forschungsstellen 1 bis 3 intensiv untersuchten Fluoreffekts zeigen das Potential dieser Behandlungen für eine nun anzustrebende technische Anwendung. Die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit von TiAl-Legierungen wird entscheidend verbessert. Hierzu ist lediglich eine Oberflächenmodifizierung der Werkstoffe erforderlich. Die mechanischen Eigenschaften der Legierungen werden dabei nicht beeinflusst. Die schweren Ni-Basis-Legierungen können durch die leichteren TiAl-Legierungen nach Fluorbehandlung ersetzt werden, was eine deutlich Steigerung des Wirkungsgrades von z.B. Flugzeugtriebwerken oder Automobilmotoren bewirken würde

Nutzen für kleinere und mittlere Unternehmen (kmU)

Die Hersteller von Titanaluminiden sind hauptsächlich klein- und mittelständische Firmen. Dies gilt noch mehr für Firmen, die die Grundwerkstoffe mittels einer Oberflächenbehandlung modifizieren und veredeln. Ihnen allen können durch den stärkeren Einsatz dieser Legierungsklasse erweiterte bzw. völlig neue Absatzmärkte erschlossen werden. Die Ergebnisse aus dem Projekt bilden für diese Unternehmen eine wichtige Basis beim Erschließen neuer Marktanteile, wenn die Titanaluminide als völlig neue Werkstoffgruppe in die Hochtemperaturtechnik eingeführt werden und möglicherweise einen beträchtlichen Teil der bisher aus schwereren Werkstoffen gefertigten Komponenten ersetzen.

Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

1. Einleitung und Kenntnisstand

2. Experimentelles
 - 2.1 Legierungen
 - 2.2 Fluorbehandlungen
 - 2.2.1 Flüssigphasen-Fluorbehandlung
 - 2.2.2 HF-Tauchprozess
 - 2.2.3 Gasphasen-Fluorbehandlung
 - 2.2.4 Fluorimplantation
 - 2.2.4.1 BLI²
 - 2.2.4.2 PI³
 - 2.3.Oxidationsversuche
 - 2.4 Nachuntersuchungen

3. Ergebnisse
 - 3.1 Mikrostrukturen der Legierungen
 - 3.2 Thermodynamische Berechnungen zum Halogeneffekt
 - 3.3 Betrachtungen der verschiedenen Fluorbehandlungen
 - 3.3.1 Polymerbehandlung
 - 3.3.2 HF-Behandlung
 - 3.3.3 Gasphasenbehandlung
 - 3.3.4 F-PI³
 - 3.4 Verhalten beim Aufheizen
 - 3.5 Oxidationsversuche
 - 3.5.1 Kurzzeitoxidation
 - 3.5.2 Thermogravimetrische Analyse
 - 3.5.3 Vergleich der Fluorierungsmethoden
 - 3.5.3.1 BLI² und PI³
 - 3.5.3.2 HF-Tauchen und Gasphasenfluorierung
 - 3.5.4 Langzeitoxidation
 - 3.6 Versuche in schwefelhaltiger Atmosphäre
 - 3.7 Versuche in feuchter Atmosphäre
 - 3.8 Thermozyklische Oxidation

3.9 Entwicklung einer Methode zur Qualitätssicherung

3.9.1 Aufbau einer Vakuumkammer für die Ionenstrahlanalyse an realen Bauteilen

3.9.2 Probenhalter und –manipulation

3.9.3 Testmessungen an Turbinenschaufelabschnitten

3.9.3.1 Einfluss der Oberflächenvorbehandlung

3.9.3.2 HF-Behandlung

3.9.3.3 Flüssigphasenbehandlung

4. Literatur

Anhang

Verwendungsnachweis, Schutzrechte, Danksagung Veröffentlichungen, Konferenzbeiträge

1. Einleitung und Kenntnisstand

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen und ihrer geringen Dichte besitzen Legierungen auf der Basis der intermetallischen TiAl-Phase ein hohes Potential in einer Reihe industrieller Anwendungen [1]. Mit einer Dichte von rund 4 g/cm^3 sind Bauteile aus TiAl-Legierungen etwa um die Hälfte leichter als diejenigen aus aktuell verwendeten hochtemperaturbeständigen Werkstoffen (Nickelbasislegierungen oder Stähle) [2]. Ein - auch teilweises - Ersetzen dieser relativ schweren Werkstoffe durch die neuen Leichtbauwerkstoffe würde eine Reihe von innovativen und praktischen Vorteilen eröffnen. Als mögliche Einsatzgebiete von Titanaluminiden erscheinen die Luftfahrttechnik (Triebwerkschaufeln), die Energietechnik (Gasturbinenschaufeln), die Kraftfahrzeugtechnik (Ventile, Abgasturboladerrotoren) sowie der Industrieofenbau (Heißgasventilatoren) [3]. Für schnell rotierende Komponenten erwartet man technische und finanzielle Vorteile:

- Geringerer mechanischer Verschleiß auf Grund geringer Massenträgheit der Bauteile.
- Verkürzung der Anfahrzeiten bzw. bessere Beschleunigung der Komponenten.
- Reduzierung des Brennstoffverbrauchs, d.h. wirtschaftliche und ökologische Vorteile.

In allen Fällen wird ein sparsamerer Umgang mit den Ressourcen erwartet, welches einen wesentlichen Beitrag zum Umweltschutz darstellt.

Die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit der Titanaluminide ist jedoch geringer als die der Nickelbasis-Superlegierungen und gegenwärtig ohne zusätzliche Maßnahmen auf ca. $750\text{-}800^\circ\text{C}$ begrenzt [4]. Das Hochtemperaturoxidationsverhalten an Luft ist gekennzeichnet durch die Bildung einer schnell wachsenden Mischoxidschicht aus Titan- und Aluminiumoxid, die dem Werkstoff keinen Schutz bietet und in der zusätzlich noch Nitride gefunden werden [5]. Das Zulegieren von weiteren Elementen, z.B. Nb [6], um die Oxidationsbeständigkeit zu verbessern, führt oft zu einer unerwünschten Veränderung der mechanischen Eigenschaften, da hier das gesamte Werkstück modifiziert wird. Eine Bearbeitung der Oberfläche des Werkstoffs, ohne Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Bulkmaterials, wäre die ideale Lösung.

Eine besonders effektive Möglichkeit, um die Oxidationsbeständigkeit von TiAl-Legierungen zu verbessern, besteht in der Behandlung der Oberfläche mit Halogenen („Halogeneffekt“) [7]. Bestimmte Halogenkonzentrationen an der Oberfläche oder in der Metallrandzone führen zur Bildung einer dichten schützenden Aluminiumoxidschicht mit

einer sehr langsamen Wachstumskinetik [8]. Bisher wurden mehrere Wege zur Halogen-Behandlung untersucht:

- Ionenimplantation: Die richtige Wahl der Implantationsparameter (Dosis, Energie, Halogen,...) erlaubt, eine genau definierte Konzentration eines Halogens in einer bestimmten Tiefe des Werkstoffs einzustellen [9].
- Flüssigphasen-Polymer-Behandlung: Definierte F-Konzentrationen lassen sich hiermit auch auf komplexen Oberflächen einstellen [10].
- Tauch-Behandlung mit Flusssäure: In Abhängigkeit von der HF-Konzentration in der Lösung und der Tauchzeit kann auch auf diesem Wege eine optimale Fluorkonzentration in den oberflächennahen Bereich von Werkstücken mit komplexer Geometrie eingebracht werden [11].

Alle diese Untersuchungen konzentrierten sich auf Legierungen mit 47-50 At.-% Al. Aus mechanischer Sicht erscheinen jedoch vor allem Legierungen mit Al-Gehalten unter 47 At.-% (z.T. sogar deutlich darunter) als interessant, wobei im unbehandelten Zustand die Oxidationsbeständigkeit mit abnehmendem Al-Gehalt deutlich geringer wird. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass mit Fluorimplantation eine deutliche Verbesserung des Oxidationsschutzes bei Legierungen mit Al-Gehalten von 40 bis 50 At.-% erreicht werden kann [12]. Gleiche Ergebnisse sind mit HF- und Polymer-Behandlung erhalten worden. Alle bisherigen Ergebnisse wurden jedoch unter isothermen Bedingungen in Laborluft oder synthetischer Luft gemessen. Industrielle Umgebungen enthalten zusätzlich weitere Komponenten wie Schwefelverbindungen oder Wasserdampf, insbesondere wenn es sich um Verbrennungsumgebungen handelt. Diese Komponenten können die Schutzwirkung der gebildeten oxidischen Deckschichten signifikant beeinträchtigen [13]. Darüber hinaus unterliegen Deckschichten praktisch niemals einer rein isothermen Beanspruchung, sondern es findet i.d.R. eine Vielzahl von Temperaturwechseln statt. Vor einer endgültigen Einführung des Halogeneffekts in die industrielle Anwendung wird daher von der Industrie noch die Beantwortung folgender Fragen erwartet:

- 1) Wie verschieben sich die unter Laborbedingungen ermittelten Grenzen für den Mindest-Al-Gehalt zur Nutzung des Halogeneffekts, wenn die Hochtemperaturumgebungen Schwefel bzw. SO_2 und/oder H_2O enthalten?
- 2) Welchen Einfluss hat eine thermozyklische Beanspruchung auf den Wert dieses Mindest-Al-Gehalts?
- 3) Welchen Einfluss hat die Methode des Einbringens der Halogene in die Oberfläche (Ionenimplantation vs. Polymer Behandlung vs. Tauchen in HF-Lösung)?

- 4) Können für Qualitätssicherungsmaßnahmen optimale Halogenverteilungsprofile in Verbindung mit dem jeweiligen Al-Gehalt der Legierung definiert werden?
- 5) Kann eine Messmethode für die Qualitätssicherung entwickelt werden, die eine zerstörungsfreie Erfassung der Fluorprofile ermöglicht.

Im Vorhaben des vorliegenden Schlussberichts sollten alle diese Fragestellungen bearbeitet werden.

2. Experimentelles

2.1 Legierungen

Die untersuchten TiAl-Legierungen wurden durch folgende Firmen bzw. Institute des projektbegleitenden Arbeitskreises zur Verfügung gestellt: GKSS, MTU und Rolls-Royce. Es handelt sich dabei um Legierungen mit folgender Zusammensetzung (Tab. 1):

Legierung	Zusammensetzung / At. %	Herstellungsprozess
γ -MET	Ti-46.4Al-0.9Nb-2.5Cr-0.1B-0.5Ta	Pulvermetallurgisch
TNBV5	Ti-45Al-5Nb-0.2C	Guss
TNBV	Ti-(44-45Al)-(6-8)Nb-(0-0.2)C-(0-0.2)B-(0-1)Mo	Geschmiedet bzw. Guss + HiP

Tabelle 1. Zusammensetzungen der ausgewählten Legierungen.

Die Probenherstellung erfolgte durch Heraustrennen von $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ oder $15 \times 10 \times 1.5 \text{ mm}^3$ großen Stücken aus Blechen bzw. Stangen der unterschiedlichen Legierungen. Die Proben wurden der Fluorbehandlung mit SiC-Papier auf 1200 grit beidseitig geschliffen. Darüber hinaus wurden TiAl-Turbinenschaufeln, aus denen auch Proben der o.a. Geometrie geschnitten wurden, sowie TiAl-Turbinensegmente mit zwei Blättern in die Untersuchungen mit einbezogen. Die aus den Schaufeln geschnittenen Proben wurden mit SiC-Papier auf 1200 grit beidseitig poliert.

2.2 Fluorbehandlungen

Fünf unterschiedliche Einbringungsverfahren des Fluors wurden untersucht. Die Fluor-Tiefenprofile wurden an der Forschungsstelle 3 mit Hilfe der ionenstrahlanalytischen PI-GE-Technik (Proton Induced Gamma Emission) am 2,5 MV –Van de Graff-Teilchenbeschleuniger zerstörungsfrei bestimmt. Die resonante Kernreaktion $^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ lieferte bei der Anwesenheit von Fluor hochenergetische Gamma-Quanten (5 bis 6 MeV) die mit einem NaI-Detektor registriert wurden. Mit dieser Methode konnten unter Verwendung der 340 keV-Resonanz Tiefenprofile bis zu einer Tiefe von ca. $1.5 \mu\text{m}$ gemessen werden. Die Tiefenauflösung nahe der Oberfläche betrug dabei ca. 20 nm. Für eine Auflösung von ca. 15 nm wurde die Resonanz bei 484 keV genutzt. Zusätzlich wurden die Element- und Fluorprofile an der Forschungsstelle 2 mittels der ERDA-Technik (Elastic Recoil Detection Analysis) gemessen. Ein Cl^{7+} -Ionen-Strahl von 35 MeV-Energie wurde für die Messung benutzt. Bei der ERDA-Technik betrug die untersuchte Fläche der Probe um $2 \times 1 \text{ mm}^2$.

2.2.1 Flüssigphasen Fluor-Behandlung

Die Einbringung des Fluors über eine Polymerbehandlung sowie den HF-Tauchprozess ist an der Forschungsstelle 1 erfolgt. Die Proben sind bei Raumtemperatur mit einer F-haltigen Polymerlösung behandelt, bei Raumtemperatur über Nacht an Laborluft getrocknet und im Ofen bei 900°C für 24 h unter Laborluft voroxidiert worden.

2.2.2 HF-Tauchprozess

Die Einbringung des Fluors über den HF-Tauchprozess ist ebenfalls an der Forschungsstelle 1 erfolgt. Für den HF-Tauchprozess sind die Proben zwischen einer und 7.5 Stunden bei RT getaucht und in Laborluft getrocknet worden (Tab. 2).

HF-Konzentration (Gew.%)	Temperatur (°C)	Zeit (h)
0.1	25	0.5
0.1	25	1
0.1	25	2
0.1	25	4
0.1	25	7.5

Tabelle 2: Parameter der HF-Behandlung

2.2.3 Gasphasen-Fluorbehandlung

Zusätzlich wurde eine Gasphasen-Behandlung entwickelt (Forschungsstelle 1). Um die Titanoxidbildung zu vermeiden, sollte die Fluorierung bei Temperaturen höher als 500°C durchgeführt werden (Abb. 1). Die Kohlenstofffluorverbindung zersetzt sich ab 400°C und Fluor-Spezies werden freigesetzt. Die Fluorierung sowie die Bildung der Al₂O₃-Schicht können somit gleichzeitig stattfinden. Die Fluorierung wurde in dem Temperaturbereich zwischen 500°C und 900°C und für 15 bzw. 60 Minuten durchgeführt (Tab. 3).

Temperatur (°C)	Zeit (min)
500	15
600	15
700	15
800	15, 60
900	15, 60

Tabelle 3: Parameter der Gasphasen-Fluorbehandlung

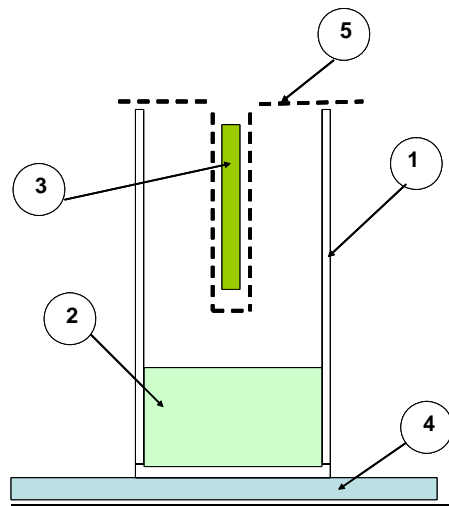


Abbildung 1. Gasphasen-Fluorierungsanlage (1) Al_2O_3 -Tiegel, (2) CF_x -Verbindung, (3) Probe, (4) Ofenboden, (5) Halterung aus Pt-Netz.

2.2.4 Fluor-Implantation

An der Forschungsstelle 2 wurden die Proben mit Fluorionen entweder im Beam-Line-Ionen-Implantation- (BLI²) oder Plasma-Immersion-Ionen-Implantation- (PI³) Verfahren implantiert.

2.2.4.1 BLI²

Beim BLI²-Verfahren wird mit einem gescannten Ionenstrahl über die ebene Probe gefahren und die Ionen durch Wahl zweier Parameter implantiert (die Fluenz in F/cm^2 und die Energie in keV). Die optimalen Parameter für eine Fluor-Implantation mit dem BLI²-Verfahren zur Realisierung des Fluoreffekts auf TiAl sind eine Fluenz von 2×10^{17} Ionen/ cm^2 und eine Energie von 25 keV [14].

2.2.4.2 PI³

Für das PI³-Verfahren wurde als Fluorquelle das ungiftige Gas Difluormethan (CH_2F_2) verwendet, das in der Halbleiterindustrie als Ätzverbindung regelmäßig genutzt wird. Beim PI³-Prozess können bis zu 8 Parameter variiert werden. Ein Schema der PI³-Anlage ist in Abbildung 2 gezeigt.

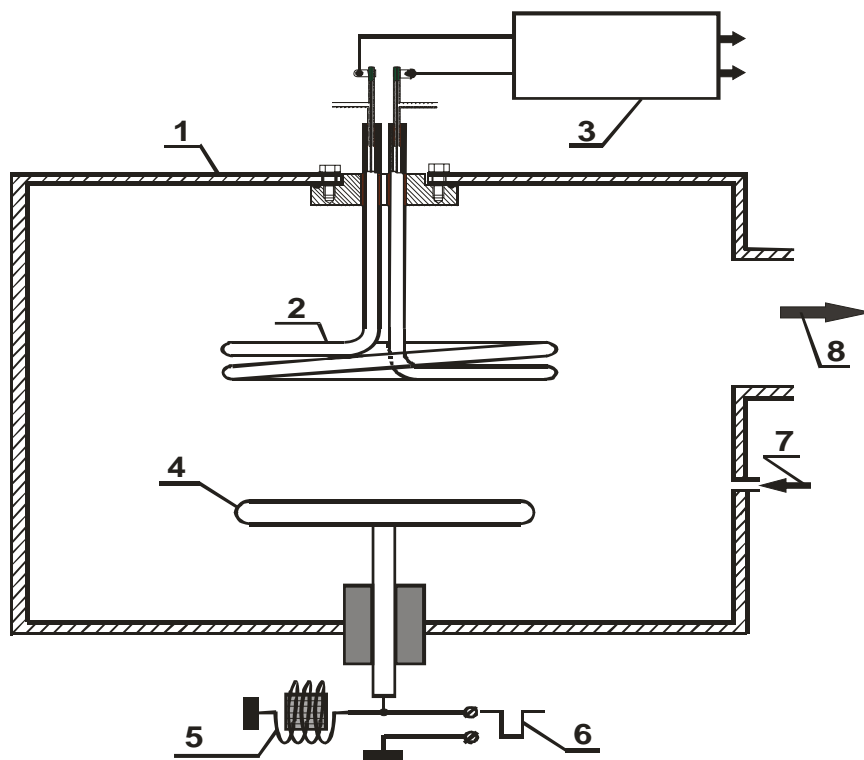


Abbildung 2. PI³-Anlage (1) Vakuumkammer, (2) Antenne, (3) HF-Generator, (4) Ti-Probenhalter, (5) Spule, (6) Hochspannungsgenerator, (7) Gaseinlass, (8) Gasauslass.

Acht Proben der Legierungsklasse TNBV wurden simultan mit F durch PI³ implantiert, wobei eine Gasmischung von CH₂F₂/Ar als Precursorgas verwendet wurde. Die Prozessparameter sind in Tabelle 4 aufgelistet. Diese Parameter wurden nach einem umfangreichen Untersuchungsprogramm als optimal bewertet. Die Proben wurden beidseitig implantiert, d.h. die Proben wurden zuerst auf der einen Seite implantiert, dann die Kammer belüftet, die Proben gedreht, die Kammer wieder evakuiert und die Proben auf der anderen Seite implantiert. Die in Tabelle 4 angeführte Zeit ist daher nur die reine Implantationszeit.

Pulslänge [μs]	Leistung [W]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [Scm]	Pulszahl	Zeit [min]
10	400	30	750	15/5	1x10 ⁶	2x22

Tabelle 4: Optimale Parameter der F-PI³

Elf Proben (TNBV5) wurden auf dem Probenhalter, wie in Abbildung 3, gezeigt platziert und mit den Parametern aus Tabelle 4 beidseitig implantiert. Die Proben wurden durchnummeriert und mit M (=MTU) gekennzeichnet.

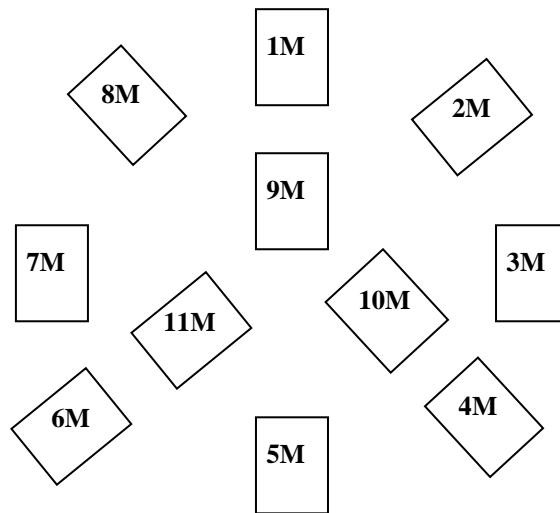


Abbildung 3: Anordnung der TNB V5-Proben von MTU auf dem Ti-Probenhalter bei der F-PI³

In einem zweiten Schritt wurden fünf TNBV5-Proben von GKSS und weitere fünf TNBV2B-Proben von Rolls-Royce (RR) beidseitig implantiert. Die Probenanordnung ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Buchstaben G und R stehen für die Lieferanten GKSS (G) bzw. Rolls-Royce (R). Die Implantationsparameter waren analog zu denen aus Tabelle 4.

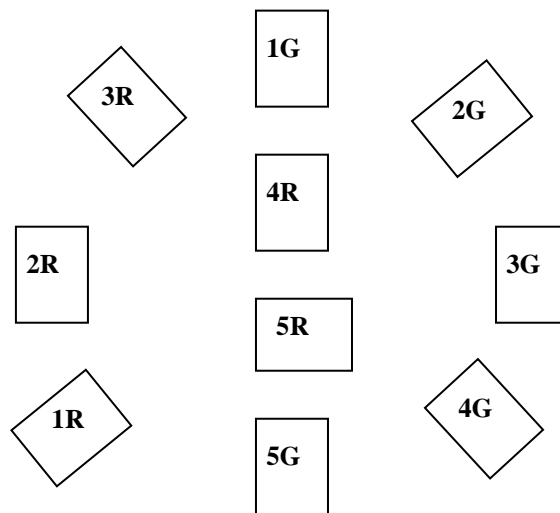


Abbildung 4: Anordnung der von GKSS- bzw. RR-Proben auf dem Ti-Probenhalter bei der F-PI³

Drei Zugproben wurden mit den gleichen Parametern wie in Tabelle 4 implantiert. Die Proben wurden liegend mit Ti-Halterungen fixiert, erst auf einer Seite implantiert, dann umgedreht und schließlich auf der zweiten Seite implantiert. Zwei weitere Zugproben wurden stehend implantiert. Hierzu wurden diese in Al-Ringe eingespannt. Die Implantation erfolgte für zweimal 11 Minuten, d.h. die Gesamtzeit betrug 22 min. Nach 11 Minuten wurden die Proben auf den Kopf gestellt. Die Parameter sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Pulslänge [μs]	Leistung [W]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [Sccm]	Pulszahl	Zeit [min]
10	400	30	750	15/5	2x500000	2x11

Tabelle 5: Parameter der F-PI³

Eine TiAl-Turbinenschaufel mit einem Blatt und ein TiAl-Turbinensegment mit zwei Blättern für den Niederdruckverdichter eines Flugzeugtriebwerks wurden stehend mit den Parametern aus Tabelle 4 allseitig implantiert. Zur besseren Stabilisierung wurden die Schaufeln mit Al-Blöcken so gestützt, dass die Auflagefläche möglichst klein blieb (max. 2 mm²), aber eine optimale Übertragung der Spannung erfolgte.

2.3 Oxidationsversuche

Die Oxidationskinetiken der unterschiedlichen Materialien wurden sowohl für fluorierte Proben als auch für solche ohne Halogenbehandlung durch thermogravimetrische Untersuchungen (Thermogravimetric Analysis, TGA) bestimmt. Die Proben werden hierbei in speziellen mit einer Feinwaage verbundenen Halterungen fixiert. Die Änderung des Gewichts der Proben während eines Versuchs konnte so kontinuierlich ermittelt werden. Die Versuche fanden in vertikalen Rohröfen in trockener oder feuchter synthetischer Luft bzw. in synthetischer Luft mit 0.1 Vol.% SO₂ mit einer speziellen, regelbaren Durchflussrate bei Temperaturen von 800°C – 1000°C über einen Zeitraum von 100 bis 1200 Stunden statt. Hierzu diente eine Mikrowaage der Firma Sartorius vom Typ M 25 D-V mit einer Messgenauigkeit von +/- 1 μg (Abb. 5).

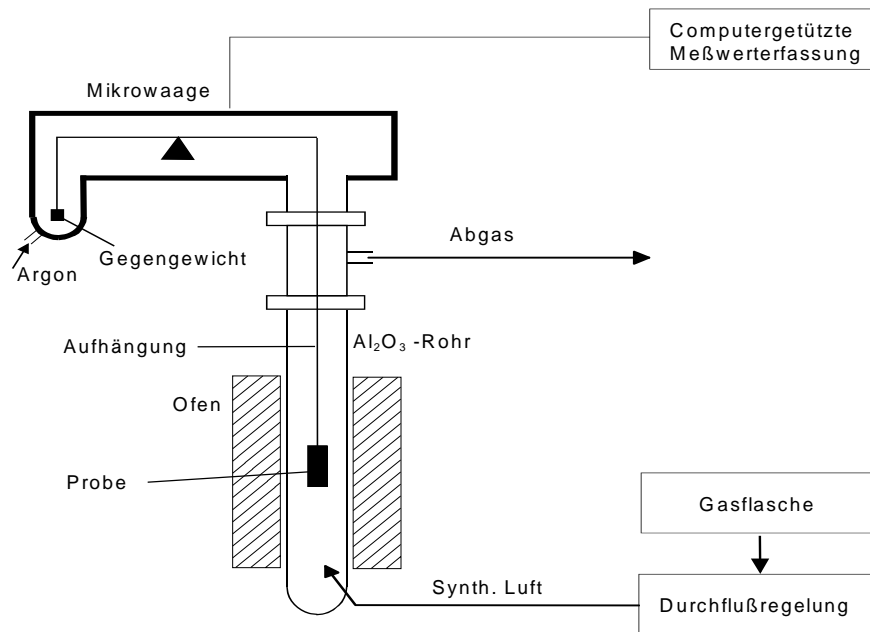


Abbildung 5: Schema der TGA

Thermozyklische Oxidationsversuche fanden in einem offenen Kammerofen unter Laborluft statt. Der Ofen wurde auf die gewünschte Temperatur geheizt, und die Proben in den Ofen gelegt, sobald diese erreicht war. Die Proben wurden somit innerhalb von ca. 10min auf die Endtemperatur aufgeheizt. Die Proben wurden über die gewünschte Zeit im Ofen belassen, anschließend aus dem heißen Ofen entnommen, innerhalb von ca. 15min auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt, gewogen und nach einer Stunde wieder in den heißen Ofen zurückgelegt.

2.4 Nachuntersuchungen

Jede Probe wurde nach einem Versuch mit der Stereolupe M3Z (Firma Wild) fotografiert. Anschließend erfolgte Besputtern (Sputteranlage Hummer II der Firma Technics) mit Gold, Vernickelung in einer 20% Ni-Sulfamatlösung und Einbetten in einem leitfähigen Epoxidharz (Technotherm 3000 der Firma Kulzer) mit einer Presse (Simplimet 1 der Firma Buehler) bei 180°C. Die so präparierten Proben wurden bis zu einer Körnung von 0.25 µm geschliffen (SiC-Papier der Firma Struers) und poliert (Diamantsuspension der Firma Struers). Hierbei kam eine Schleifmaschine der Firma Struers (Rotopol 2) mit dem Aufsatz Pedemat zum Einsatz.

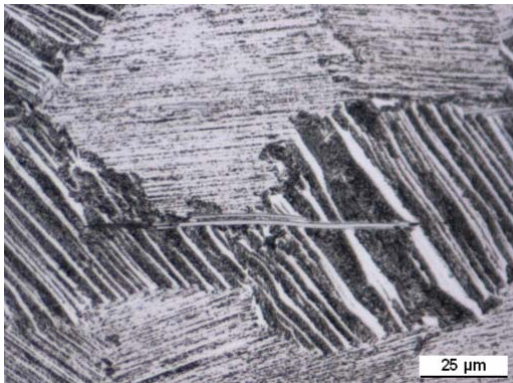
Weitere Untersuchungen dieser so gewonnenen metallographischen Querschliffe zur Ermittlung der Oxidschichtdicken bzw. deren Zusammensetzung erfolgten mit einem Auflichtmikroskop (DMRME der Firma Leica), einem Rasterelektronenmikroskop (XL 40 der Firma Philips) und einer Elektronenstrahlmikrosonde (SX 50 der Firma Cameca).

3. Ergebnisse

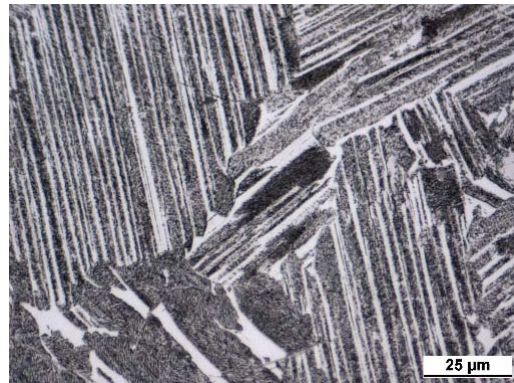
3.1 Mikrostrukturen der Legierungen

Das Gefüge der Legierungen wurde metallographisch untersucht. In den folgenden Abbildungen (6a-f) sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Gefüge der unterschiedlichen TNBV-Legierungen zu sehen. Die Gefüge unterschieden sich trotz fast gleicher chemischer Zusammensetzungen zum Teil deutlich.

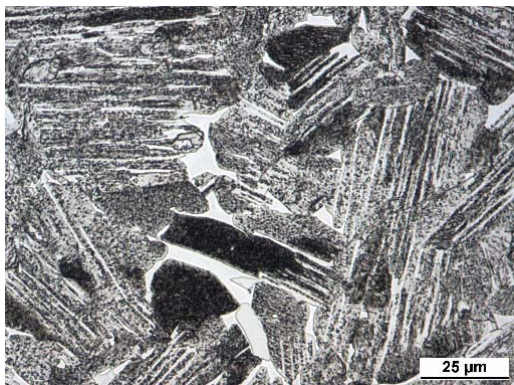
TNBV5 (duplex)



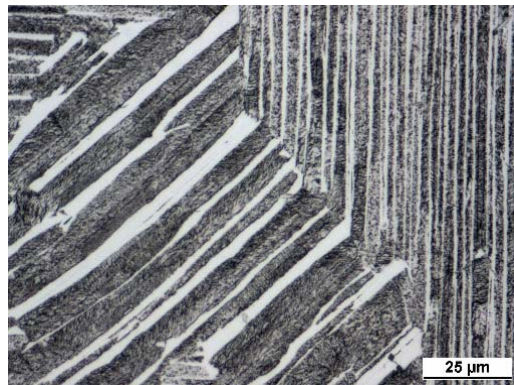
TNBV3A (fully lamellar)



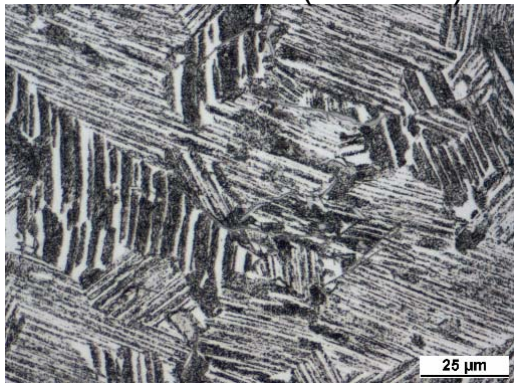
TNBV3-1 (duplex)



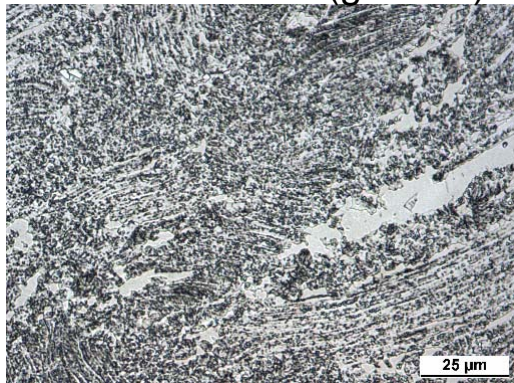
TNBV3 (fully lamellar)



TNBV3B-2 (lamellar)



TNBV3B-3 (gamma)



Abbildungen 6a-f: Metallographische Aufnahmen der untersuchten TNBV-Legierungen

3.2 Thermodynamische Berechnungen zum Halogeneffekt

An der Forschungsstelle 1 wurde der Einfluss schwefelhaltiger Atmosphären auf die Oxidschichtbildung thermodynamisch berechnet. In Anwesenheit schwefelhaltiger Verbindungen werden die Fluorkonzentrationsbereiche zur Realisierung des Halogeneffektes mit technischen Legierungen nicht signifikant modifiziert. Die Parameter, die im Rahmen des AiF-Vorhabens 177 ZN erhalten worden sind, können als Basis für die Implantationsprozesse benutzt werden.

Mittels des Softwarepakets FactSage wurden die Stabilitätsdiagramme der reinen Metalle Titan und Aluminium berechnet. Abbildung 7 stellt die Stabilitätsdiagramme von Titan und Aluminium abhängig vom Sauerstoff- und Schwefeldioxidpartialdruck bei 900°C dar. Der Kreis deutet auf die experimentellen Bedingungen hin, die im Rahmen dieses Vorhabens benutzt wurden. Die niedrigste und höchste Grenze entspricht dem Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht an den Grenzflächen Metal/Oxid (10^{-39} bar bei 900°C) und Metal/Umgebung (0.2 bar). Ähnliche Grenzen wurden für Schwefeldioxid ermittelt. Die gestrichelte Fläche zeigt den möglichen Partialdruckbereich in der Oxidschicht, falls sich keine dichte Schicht bildet. Schließlich zeigen die Ergebnisse, dass sich Misch-Sulfid-Oxid bei niedrigen Temperaturen (unter 800 °C) für hohe SO_2 und O_2 Partialdrücke bilden sollte.

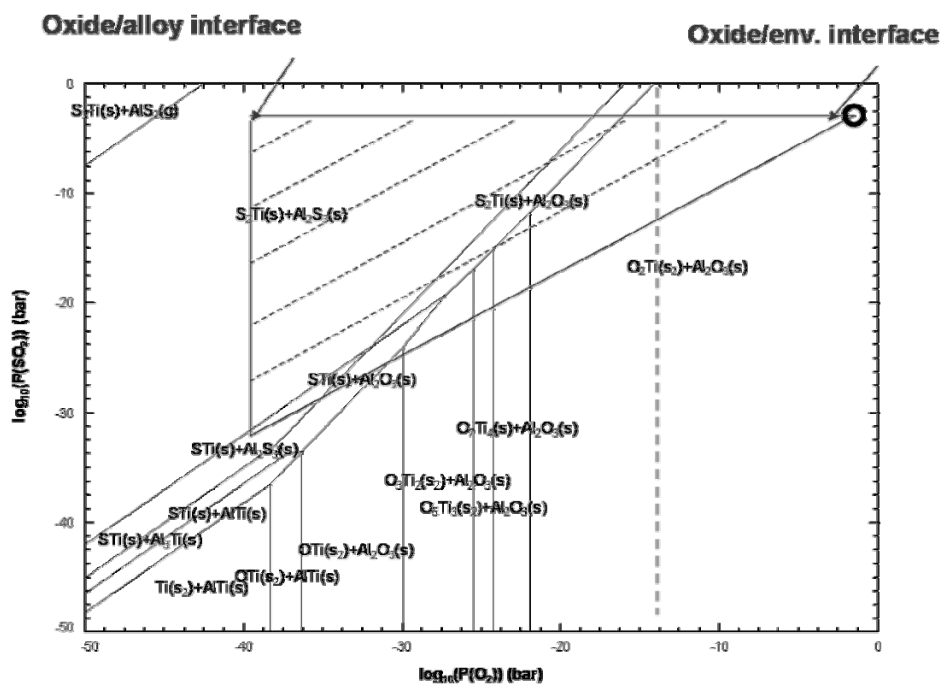


Abbildung 7: Stabilitätsdiagramm von Titan und Aluminium abhängig vom Sauerstoff- und Schwefeldioxidpartialdruck bei 900°C.

3.3 Betrachtungen der verschiedenen Fluorbehandlungen

3.3.1 Polymerbehandlung

In Abbildung 8 ist eine TGA-Kurve beim Aufheizen dargestellt. Zu Beginn nimmt die Masse durch das Abdampfen des F-Polymers bzw. dessen Zersetzung ab. Die Oxidsschicht wird ab ca. 300 °C gebildet, was sich in der Massenzunahme äußert. Die Verlangsamung der Massenzunahme ab ca. 450°C ist auf den Fluoreffekt zurückzuführen. Im Verlauf der ersten Stunden der Voroxidation bildet sich jedoch eine Schicht mit nur geringer Haftung. Die Voroxidationsdauer sollte daher bis 20 h beibehalten werden, um eine haftende Al_2O_3 -Schicht zu erhalten. Nach 20h im Ofen ist die Haftung der entwickelten Schicht hoch genug, um einen Schutz gegen heißgasige Umgebungen anzubieten.

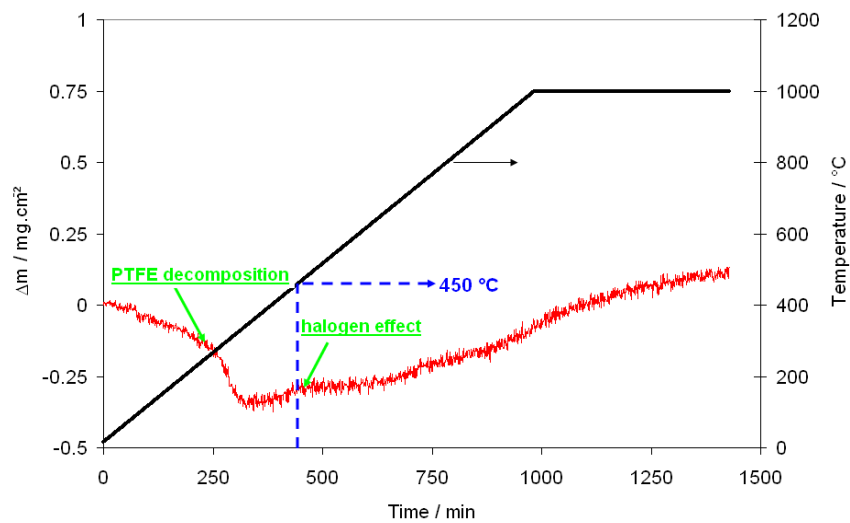


Abbildung 8: TGA-Kurve einer mit F-Polymer behandelten TNBV5-Probe.

3.3.2 HF_(liq.)-Behandlung

Die Massenabnahme durch das HF-Ätzen wurde in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (Abb. 9). Die Ergebnisse zeigen, dass die Massenabnahme mit der Zeit linear verläuft. Bei der Legierung TNBV5 verringert sich das Probenmaß mit zunehmender Tauchzeit um 0.5 µm/h.

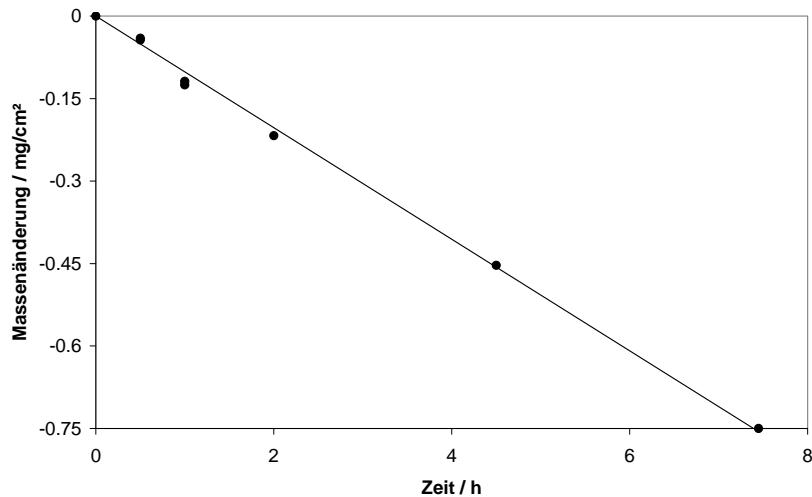


Abbildung 9: Massenänderung von TNBV5-Proben in Abhängigkeit von der Zeit in HF-Lösung ([HF]=0.1M/l) bei Raumtemperatur.

Abhängig von der Tauchzeit wurden die F-Profile gemessen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das Fluor in die Legierung eingebracht wurde. Ein typisches Diffusionsprofil über mehrere hundert Nanometer in den Proben zeigt sich bei der Analyse (Abb. 10). An der Oberfläche liegt die Fluorkonzentration bei rund 10 At.-%, unabhängig von der Tauchzeit. Entsprechend nehmen die Diffusionstiefe und die Fluor-Dosis mit der Tauchzeit zu.

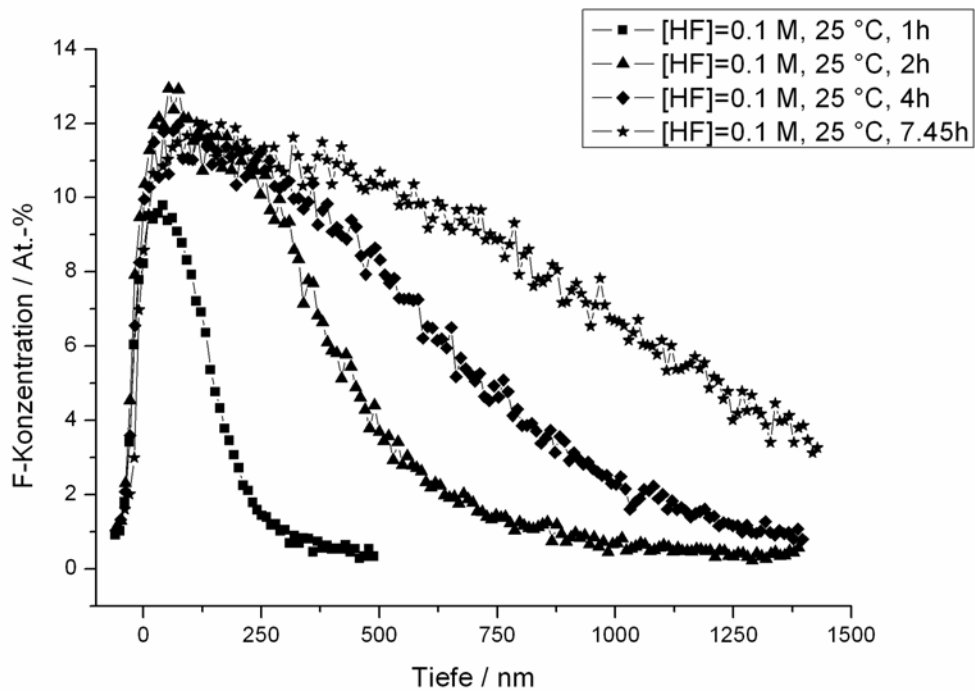


Abbildung 10. Fluorprofile HF-getauchter TNBV5-Legierung, gemessen mittels der PIGE-Technik.

Nach dem Tauchen wurden die Oberflächen sowie die Querschliffe der behandelten Proben untersucht. Die Ergebnisse zeigen deutlich einen schrittweisen Angriff der Werkstoffe mit ansteigender Behandlungsdauer (Abbildung 11). Auf der Fläche der Proben bildete sich eine Nb-Ti-Mischoxidschicht. Unter dieser Mischoxidschicht wurde eine Al-Anreicherung gefunden. Die bevorzugte Löslichkeit von Aluminium in der säurehaltigen HF-Lösung würde die Bildung von der Ti-Nb-Mischoxidsschicht an der Oberfläche erklären. In den REM-Aufnahmen sind Risse in der Schicht erkennbar (Abbildung 11).

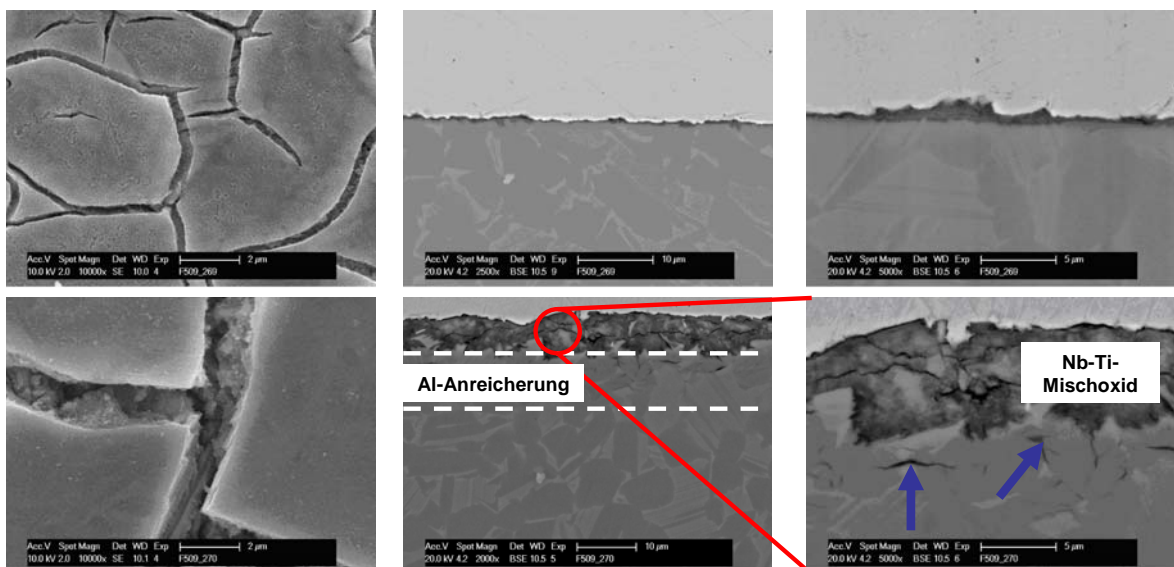


Abbildung 11: REM-Bilder von HF-behandelten Proben.

3.3.3 Gasphasenbehandlung

Die thermogravimetrische Analyse der Kohlenstofffluorverbindung zeigt, dass diese sich ab ca. 400°C zu zersetzen beginnt (Abb. 12). Nach Erreichen von 600°C sind nur noch ca. 10% des ursprünglichen Gewichts übrig.

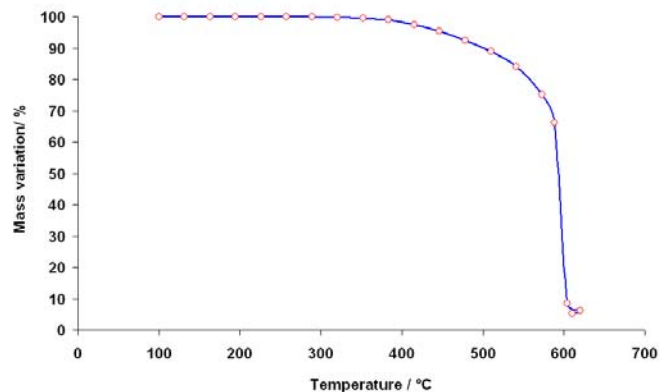


Abbildung 12: TGA-Kurve der CF_x-Verbindung

Die PIGE-Messungen zeigen deutlich, dass nur eine geringe Fluormenge in die unter 600°C behandelten Legierungen eingebracht wurde. Bei dieser Temperatur ist die CF-Verbindung teilweise stabil und nur wenig Fluor verfügbar, um mit der Legierung zu reagieren. Bei höheren Temperaturen wurden Fluorkonzentration bis 5 At.-% für kürzere Behandlungszeiten gemessen (Abbildung 13). Die Fluorprofile sind denen implantierter Proben ähnlich. Auf Grund der Fluordiffusion und der dünnen Oxidschicht findet sich das Fluorkonzentrationsmaximum mit zunehmender Behandlungszeit tiefer in der Legierung. Die Ergebnisse zeigen, dass eine sehr dünne und reine Al₂O₃-Schicht mit kurzer Behandlungszeit bei niedriger Temperatur erhalten werden kann. Bei dieser niedrigen Behandlungstemperatur und kurzer Behandlungsdauer kann die Legierungsversprödung während der Fluorbehandlung vermieden werden, mindestens jedoch signifikant beschränkt werden.

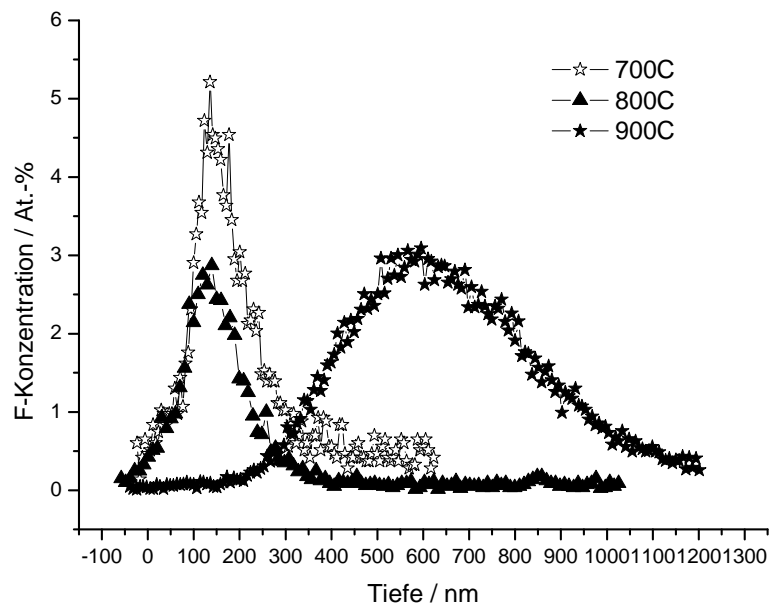


Abbildung 13: Fluorprofile TNBV5-Proben nach 15 Minuten Gasphasenbehandlung.

3.3.4 F-PI³

Die Elementprofile nach PI³-Implantation sind mittels ERDA nachgewiesen worden. Bei den gewählten Parametern (Tab.2) sind die maximale F-Konzentration hoch und das F-Maximum in großer Tiefe. Verglichen mit Profilen gemessen nach BLI² ist der folgende Unterschied zu sehen. Zusätzlich wurden fremde Elemente (Sauerstoff, Kohlenstoff) mit implantiert (Abbildung 14), die in der Kammer trotz des Vakuums noch anwesend waren.

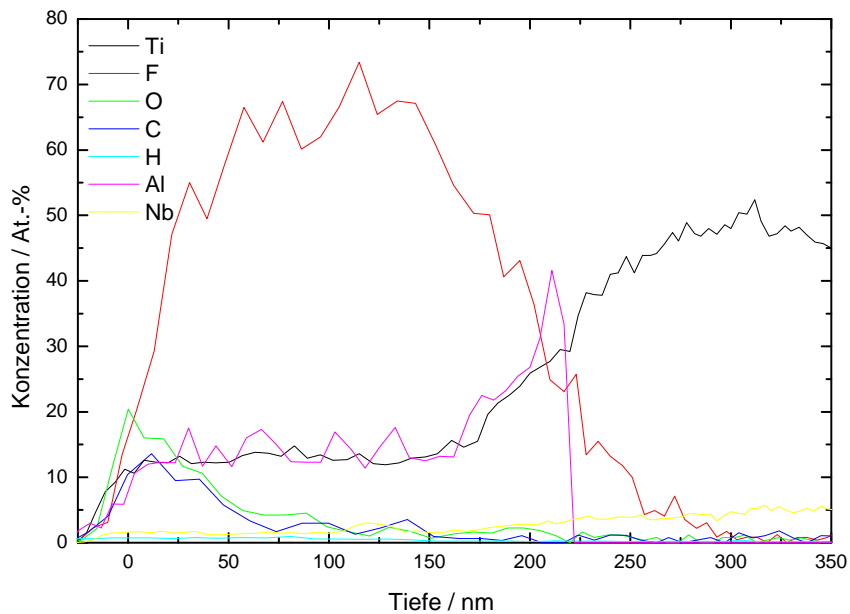


Abbildung 14: Typische ERDA-Profile PI³-implantierter Proben mit den optimierten Parametern.

3.4 Verhalten beim Aufheizen

Die Auswirkungen verschiedener Oxidationstemperaturen im Bereich 400°C bis 900°C sind anhand von BLI²-implantierten Proben aus TiAl (50 at.-% Al) mittels der PIGE-Technik untersucht worden.

Im Temperaturbereich 400° - 600°C wächst der Partialdruck der leichtflüchtigen Titanfluorid-Verbindungen stark an. Da sich noch keine als Diffusionsbarriere wirkende Al₂O₃-Schicht bilden konnte, können die Titanfluoride ausgasen. Dies führt zu einem starken Rückgang der Fluor-Maximalkonzentration. Abbildung 15 fasst die Ergebnisse zusammen. Deutliche Verluste der Maximalkonzentration sind im Temperaturbereich um 500°C aufgetreten. Da dieser Bereich während der Aufheizphase für höhere Temperaturen durchlaufen wird, treten diese Verluste auch für höhere Oxidationstemperaturen auf.

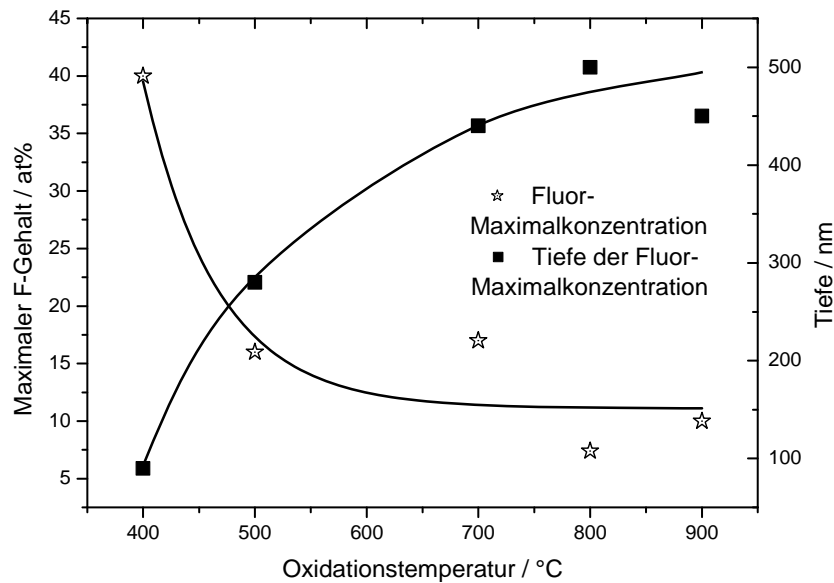


Abbildung 15: Verschiebung des Tiefenprofils und Abnahme des maximalen Fluor-Gehalts bei Kurzzeitoxidation in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur.

3.5 Oxidationsversuche

3.5.1 Kurzzeitoxidation

Die Kurzzeitoxidation bis zu 10 h ist an BLI²-implantierten Proben aus γ -MET mittels der PIGE-Technik untersucht worden. Bereits nach 1 h bei 900°C ist das Profil stark verbreitert und um etwa 370 nm in die Tiefe verschoben. Die gebildete Al₂O₃-Schicht ist frei von Fluor, daher stehen Tiefe des Konzentrationsmaximums und Dicke der aufgewachsenen Oxidschicht in Relation zueinander (Abb. 15). Nach dieser Initialphase verschiebt sich das Fluor-Profil nur noch leicht um rund 10 nm/h. Dies ist durch das langsame Wachstum der Al₂O₃-Schicht bedingt. Die Profilverbreiterung ist auf Diffusion in das Material hinein zurückzuführen, dadurch fällt die Maximalkonzentration an Fluor in der ersten Stunde auf ca. 7.5 At.-% ab. Dieser Rückgang ist auch auf die Verluste beim Durchlaufen des kritischen Temperaturbereichs zurückzuführen (vgl. *F-Profil in Abhängigkeit von der Temperatur*). Im weiteren Verlauf der Oxidation treten nur noch geringe Fluorverluste auf. Nach 10 h beträgt die Maximalkonzentration rund 4 At.-%. Die Gesamtdosis des im Material befindlichen Fluors fällt nach 10 h auf 70% ihres Anfangswertes ab, wie in Abbildung 16 dargestellt ist.

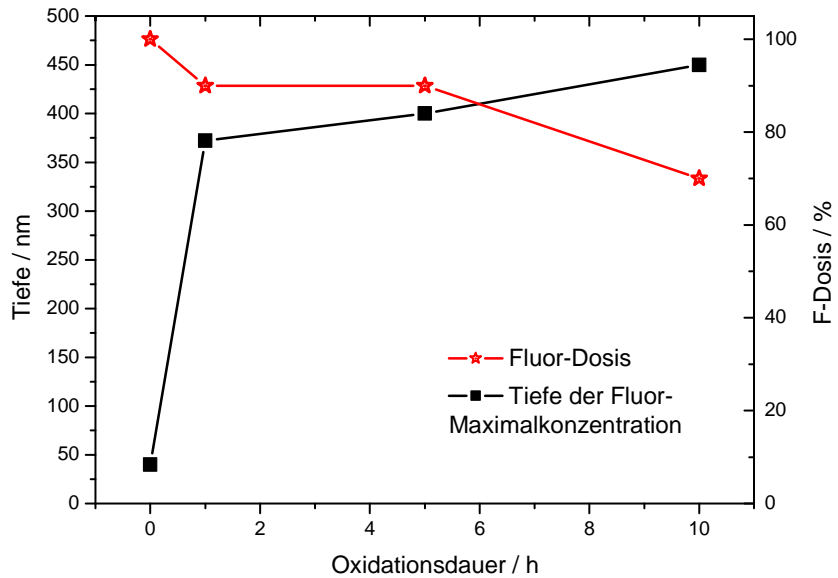


Abbildung 16: Verschiebung des Fluorprofils und Abnahme der Gesamtdosis in implantierten γ -MET-Proben während Kurzzeitoxidation bei 900°C.

3.5.2 Thermogravimetrische Analyse

Mit der Legierung TNBV5 wurde Thermogravimetrie mit unbehandelten und mit behandelten Proben bei 900 °C (isotherm) durchgeführt (Abb. 17).

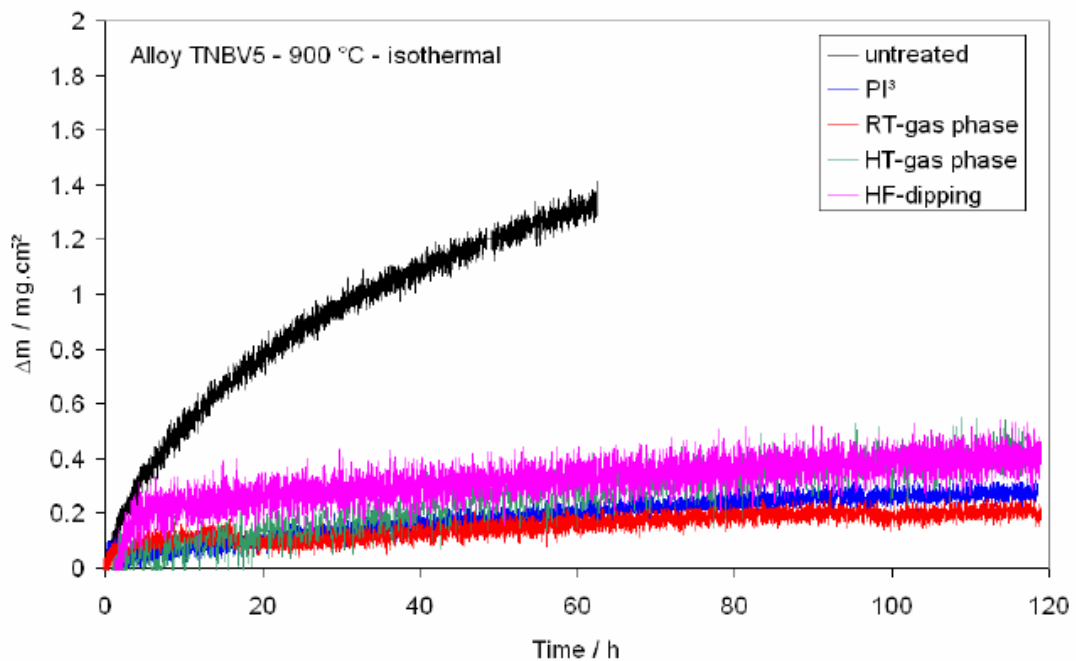


Abbildung 17: Thermogravimetrische Massenänderungskurven abhängig von der Oxidationszeit für TNBV5-Proben

3.5.3 Vergleich der Fluorierungsmethoden

Eine großflächige Fluorierung realer Bauteile mittels Beamline Ionenimplantation (BLI²) ist wegen der geringen Fläche des behandelten Bereichs nicht möglich. Als Alternative bieten sich die Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³) als ein weiteres ionenstrahlgestütztes Verfahren oder chemische Verfahren, wie z.B. das Tauchen in verdünnter HF-Lösung oder die kontrollierte Gasphasenfluorierung, an. Für einen Vergleich der Methoden sind Laborproben der Legierung TNBV5 verwendet worden.

Die Fluorprofile sind vor und nach 120 h Oxidation in synthetischer Luft bei 900°C mit der PIGE-Technik an der Forschungsstelle 3 bestimmt worden. Durch RBS-Analyse mit 2 MeV He⁺-Ionen und anschließender Berechnung der Tiefenprofile von Ti, Al, O und Nb mit Hilfe des Programms SIMNRA [15] ist der Oxidschichtaufbau untersucht worden.

3.5.3.1 Beamline- und Plasma-Immersion-Ionen-Implantation

Abbildung 18 vergleicht die Fluortiefenprofile von BLI²- und PI³-behandelten Proben vor Oxidation. Die integrale Dosis nach BLI² mit den Standardparametern beträgt 2×10^{17} F⁺/cm². Mit dem PI³-Verfahren und optimiertem Parametersatz (Tab. 2) wird eine integrale Dosis von $6,5 \times 10^{17}$ F⁺/cm² erreicht. Obwohl die Dosis nach PI³ erheblich höher ist und auch die maximale Fluorkonzentration deutlich tiefer im Material als angenommen auftritt (ca. 80 nm nach PI³ und 40 nm nach BLI²), ist der Verlauf der Fluorkonzentration nach 120 h Oxidation bei 900°C sehr ähnlich (Abb. 19). Der maximale Fluorgehalt ging in beiden Proben auf etwa 1,5% zurück. Die starken F-Verluste treten hauptsächlich in einem Temperaturbereich um 500°C während der Aufheizphase durch das Abdampfen von TiF₄ auf, da sich die diffusionshemmende Al₂O₃-Schicht noch nicht ausgebildet hatte (s.o.).

Das RBS-Tiefenprofil der Beamline-Probe in Abbildung 20 zeigt einen deutlichen Rückgang der Titan-Konzentration innerhalb der Oxidschicht („Titan-Tal“) und weist auf einen Übergang zwischen Oxid und Metall in einer Tiefe von ca. 1 μm hin. Der Rückgang der Titan-Konzentration ist ein Indiz für einen erfolgreichen Halogeneffekt. Das Maximum der Fluorkonzentration dieser Probe liegt also im Bereich des Oxid/Metall-Interfaces. Der Oxidschichtaufbau der mit PI³ behandelten Probe in Abbildung 21 zeigt einen ähnlichen Verlauf, auch wenn der Rückgang der Titan-Konzentration weniger stark ausgeprägt ist. Nach beiden Behandlungsmethoden wird kein Niob im Oxid gefunden. An der Oberfläche der Beamline-Probe übersteigt die Titankonzentration die Aluminiumkonzentration um den Faktor zwei. Nach PI³-Behandlung liegt dagegen an der Oberfläche etwa gleich viel Titan und Aluminium vor.

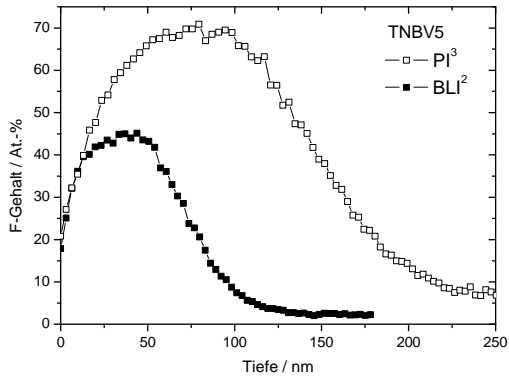


Abbildung 18: F-Profil nach Beamline-Ionenimplantation (BLI²) und Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³) vor Oxidation.

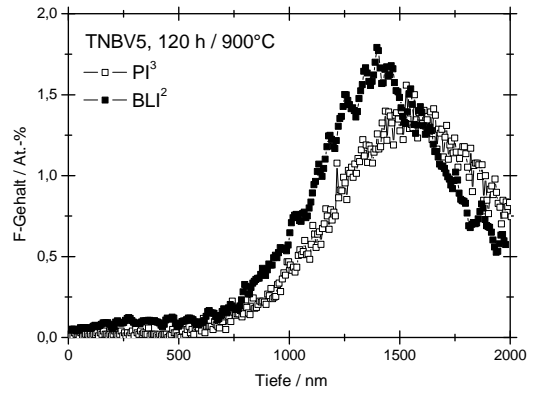


Abbildung 19: F-Profil nach BLI² und PI³ nach Oxidation für 120 h bei 900°C.

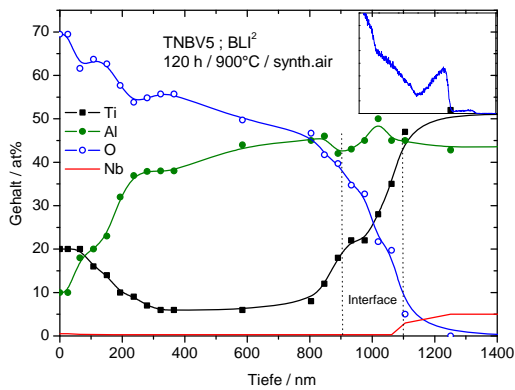


Abbildung 20: Tiefenprofile von Ti, Al, O, Nb in der Oxidschicht der BLI²-Probe nach 120 h Oxidation.

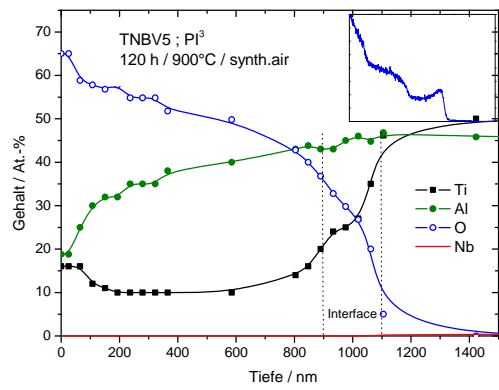
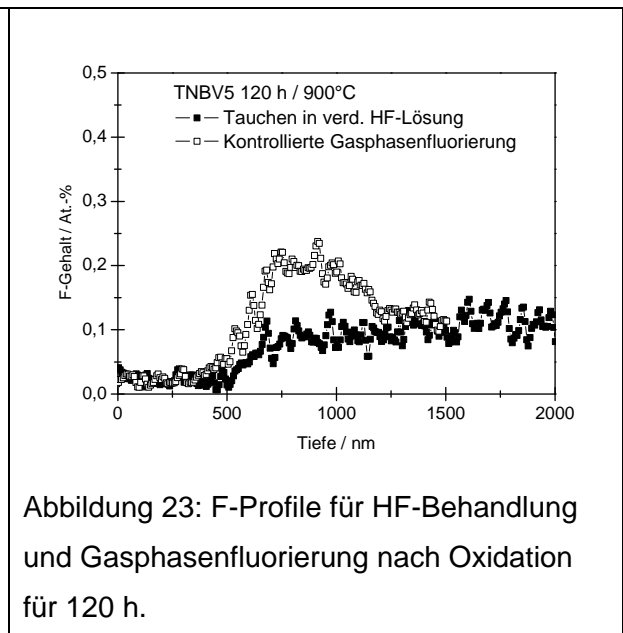
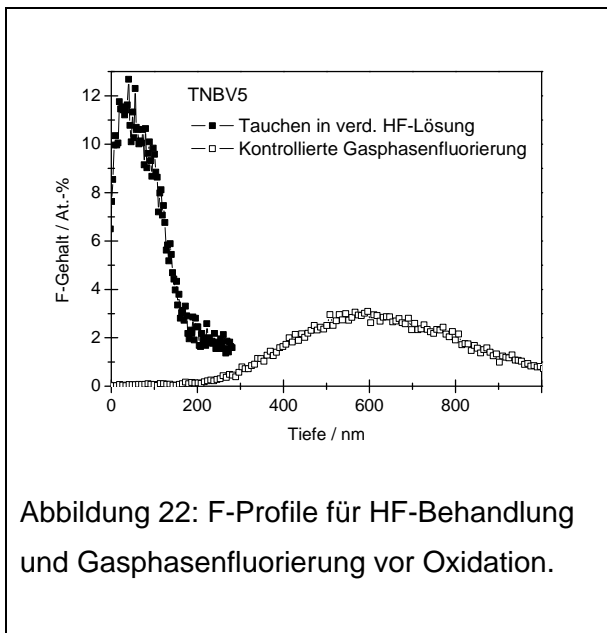


Abbildung 21: Tiefenprofile von Ti, Al, O, Nb in der Oxidschicht der PI³-Probe nach 120 h Oxidation.

3.3.5.2 HF-Tauchen und Gasphasenfluorierung

Die Fluorprofile vor Oxidation sind in Abbildung 22 gezeigt. Nach HF-Behandlung liegt das Maximum der Fluorkonzentration in einer Tiefe von ca. 50 nm, vergleichbar mit dem Ergebnis einer Beamline-Implantation. Die maximale Konzentration ist mit ca. 12 At.-% jedoch deutlich geringer. Bei der Gasphasenbehandlung wird die Probe bei 900°C für 15 min einer fluorhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Im Ergebnis ist die Probe sowohl fluoriert als auch voroxidiert. Das Konzentrationsmaximum nach Gasphasenfluorierung wird daher in etwa 580 nm Tiefe angenommen. Die integralen Dosen der Fluorkonzentration nach HF- bzw. Gasphasenbehandlung sind mit $1 \times 10^{17} \text{ F}^+/\text{cm}^2$ und $1,8 \times 10^{17} \text{ F}^+/\text{cm}^2$ denen der BLI²-Behandlung vergleichbar. Während der 120 h Oxidation bei 900°C reduzierte sich der F-Gehalt in der HF-behandelten Probe auf ca. 1% des Ausgangswertes. Die Fluorverluste nach Gasphasenbehandlung fallen durch die Voroxidation deutlich geringer aus. Nach 120 h Oxidation bei 900°C ging der maximale Fluorgehalt in beiden Proben auf etwa 10% des Ausgangswertes zurück (Abbildung 23).

Das Maximum der Fluorkonzentration nach Gasphasenfluorierung hat sich nur leicht in eine Tiefe von ca. 800 nm verschoben. Die sich während der Fluorierung gebildete Oxidschicht hat sich demnach nur leicht verbreitert. Nach Oxidation der mit HF behandelten Probe konnte kein eindeutig ausgeprägtes Fluorprofil gemessen werden. Der Beginn des Anstiegs der Fluorkonzentration liegt jedoch bei beiden Proben in einer Tiefe von ca. 500 nm.



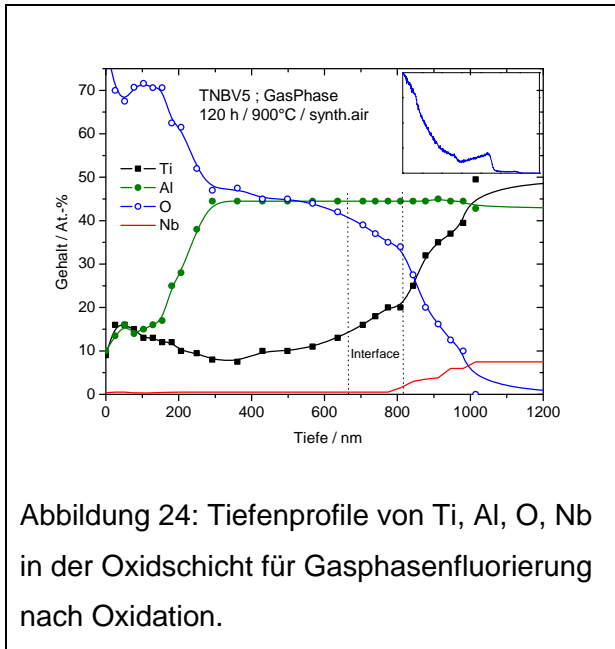


Abbildung 24: Tiefenprofile von Ti, Al, O, Nb in der Oxidschicht für Gasphasenfluorierung nach Oxidation.

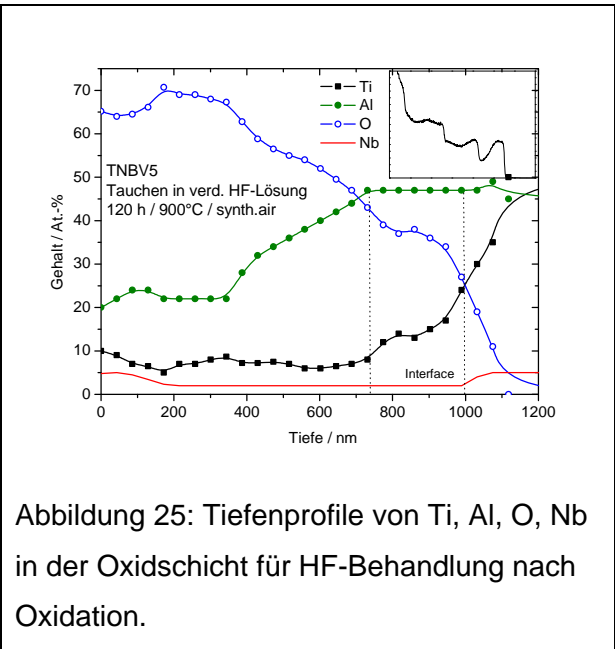


Abbildung 25: Tiefenprofile von Ti, Al, O, Nb in der Oxidschicht für HF-Behandlung nach Oxidation.

Das RBS-Tiefenprofil der gasphasenfluorierten Probe in Abbildung 24 zeigt einen prinzipiell ähnlichen Verlauf, verglichen mit den ionenstrahlgestützten Methoden: Nach einem oberflächennahen Bereich (erste 100 nm), in dem Titan und Aluminium in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen, sinkt der Gehalt an Titan, um erst im Bereich des Oxid/Metall-Interfaces wieder anzusteigen. Der Aluminiumgehalt in diesem Bereich verläuft konstant, was eine Besonderheit darstellt. Niob wurde im Oxid nur in einer kleinen Konzentration nachgewiesen.

Der Oxidschichtaufbau der in verdünnter HF-Lösung getauchten Probe in Abbildung 25 verläuft prinzipiell unterschiedlich. Zunächst liegt an der Oberfläche Titan nur in einer geringen Konzentration vor, die sich im weiteren Verlauf auch nicht wesentlich reduziert. Das Oxid/Metall-Interface ist mit ca. 250 nm fast doppelt so breit wie nach den anderen Behandlungsmethoden. Der größte Unterschied ist das Vorhandensein von Niob an der Oberfläche der Oxidschicht. Es wurde ein ausgeprägtes Niob-Profil in den ersten 200 nm nachgewiesen. Ursächlich dafür könnte ein während der HF-Behandlung aufgetretenes Anätzen der Probenoberfläche sein, welches mit einem messbaren Massenverlust der Proben einherging. Während der Behandlung wurden vermutlich durch Einwirkung der Säure zunächst Titan und Aluminium an der Oberfläche aus dem Verbund herausgelöst. Dadurch stieg die Konzentration des korrosionsbeständigen Niobs an der Oberfläche an. Bei der anschließenden Oxidation sind TiO_2/Al_2O_3 -Mischoxid und Al_2O_3 -Schicht frei von Niob nach innen gewachsen.

3.5.4 Langzeitoxidation

Für die technische Legierungsklasse TNBV sowie die Legierung γ -MET wurde das Massenänderungsverhalten über mehr als 1000 h bei 900°C für die Polymer- und Gasphasen-Behandlungen gemessen und mit einer unbehandelten γ -MET-Probe verglichen (Abbildung 26). Die Ergebnisse zeigen, dass die Fluorbehandlungen einen positiven und langfristigen Effekt bewirken.

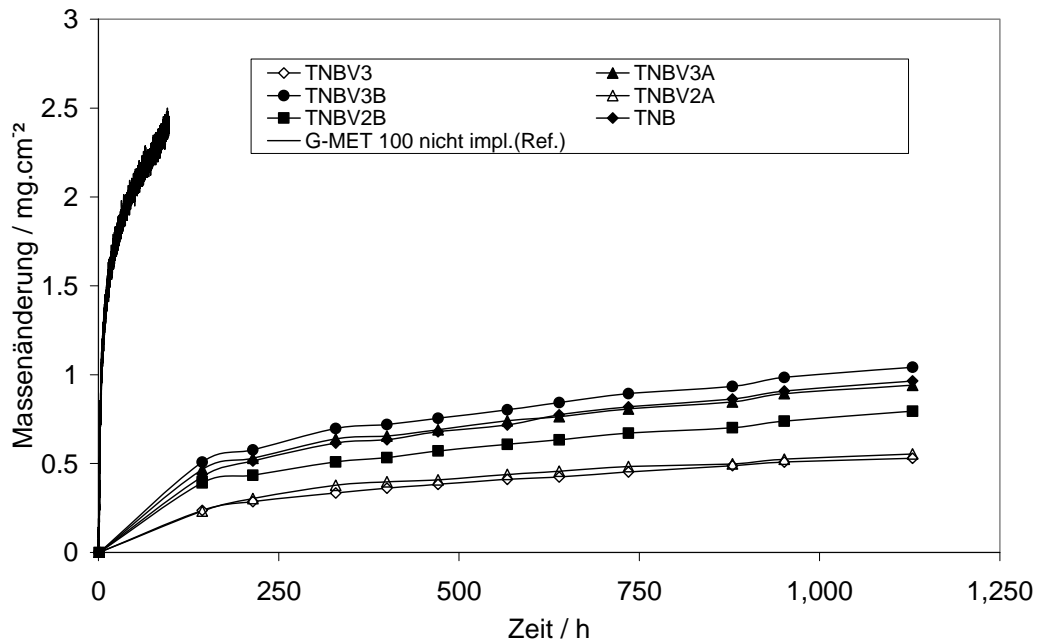


Abbildung 26: Massenänderungen abhängig von der Oxidationszeit für Fluor behandelte technische Legierungen (Gasphasenbehandlung).

Die Oxidsschicht auf den Proben, die mit dem Gasphasen-Verfahren behandelt wurden, platzt nach ein paar hundert Stunden ab und bietet daher keine langfristige Schutzwirkung.

3.6 Versuche unter schwefelhaltiger Atmosphäre

Oxidationsversuche wurden auch in synthetischer Luft mit Zugabe von 0.1 Vol.% SO₂ bei 900°C durchgeführt. In Abbildung 27 sind das Massenänderungsverhalten von F-behandelten TNBV 5-Proben in synthetischer Luft mit und ohne SO₂ gezeigt. Als Referenz ist die TGA-Kurve einer unbehandelten Probe mit aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen, dass die F-Polymerbehandlung sowohl in reiner synthetischer Luft als auch bei Zugabe von SO₂ wirkt. Eine dritte Probe war F-PI³ behandelt worden. Auch diese ist gegenüber SO₂ beständig.

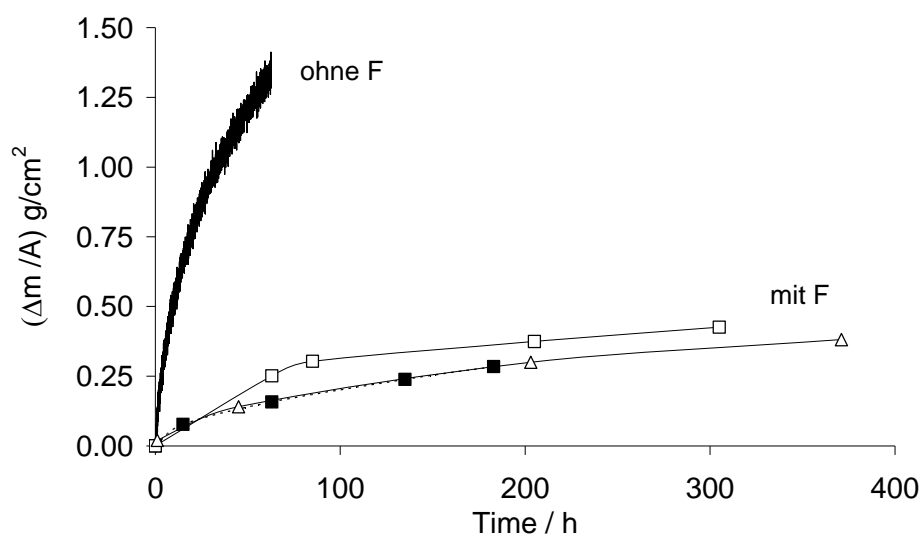


Abbildung 27: Massenänderungsverhalten von einer unbehandelten und drei fluoridierten TNBV 5-Proben bei 900°C (offene Symbole Luft + SO₂)

Bis 4000 grit polierte Laborproben aus TNBV5 sind an der FST-2 mit dem PI³-Verfahren fluoridiert worden. Abbildung 28 zeigt die mit der PIGE-Technik erhaltenen Fluorprofile nach einer Oxidation in synthetischer Luft mit einem Zusatz von 0,1 Vol.% SO₂ nach Oxidationszeiten bis zu 310 h bei 900°C und eine Vergleichsmessung an einer 120 h in Laborluft oxidierten Probe. Material sowie Behandlungsmethode und -parameter sind bei der Vergleichsprobe identisch. Auch unter schwefelhaltiger Atmosphäre werden wohl definierte Fluorprofile erhalten, die Position des Maximums der Fluorkonzentration liegt nach allen Oxidationszeiten in einer Tiefe von 1000±200 nm. Als Resultat der Fluorverluste beim Aufheizen sind die Maximalkonzentrationen von ca. 75 At.-% (ohne Oxidation) auf 2.5 % bis 4 % gesunken. Nach dem RBS-Tiefenprofil der 63 h oxidierten Probe liegt der Übergang zwischen Oxid und Metall in einer Tiefe von 750 – 800 nm (Abb. 29). Das Fluormaximum befindet sich demnach im Bereich des Interfaces, was einen erfolgreichen Halogeneffekt anzeigt. Ein RBS-Tiefenprofil der 120 h in synthetischer Luft oxidierten Probe

gibt Abbildung 30 wieder. Im Vergleich der Oxidation in reiner synthetischer Luft bzw. mit SO_2 zeigen sich mehrere Unterschiede im Oxidschichtaufbau: Der Anstieg der Aluminiumkonzentration unterhalb der Oberfläche verläuft bei der in synthetischer Luft oxidierten Probe deutlich steiler. Nach Oxidation in schwefelhaltiger Atmosphäre tritt ein erneutes Ansteigen der Titan-Konzentration im Bereich des „Titan-Tals“ auf. Eine geringe Konzentration Niob konnte in der Oxidschicht nachgewiesen werden. Die Oxidschichtdicke scheint generell dünner zu sein als nach Oxidation in Laborluft, wie schon durch die Position der Fluormaxima in Abbildung 28 angedeutet wird.

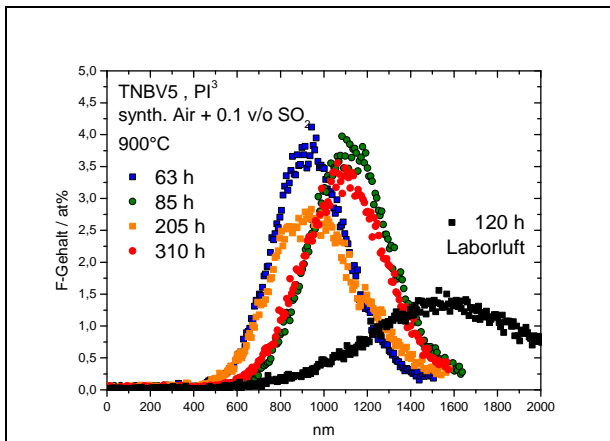


Abbildung 28: F-Profile nach Oxidation in SO_2 -haltiger Atmosphäre und Vergleichsprobe nach Oxidation in Laborluft.

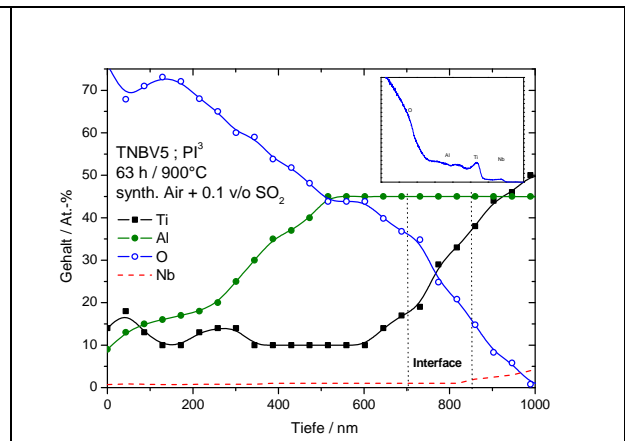


Abbildung 29: Tiefenprofile von Ti, Al, O, Nb in der Oxidschicht nach PI^3 -Behandlung nach Oxidation für 63 h in schwefelhaltiger Atmosphäre.

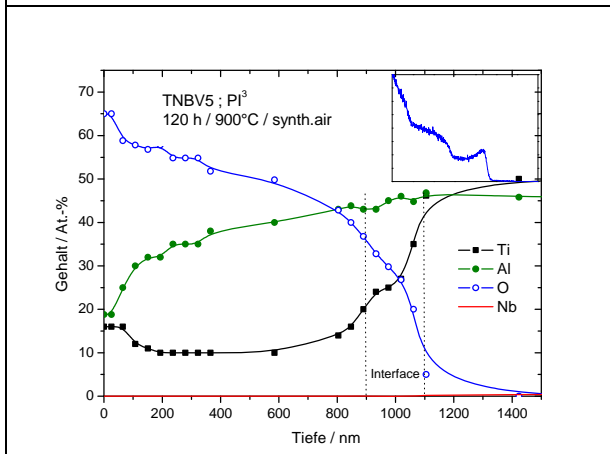


Abbildung 30: Tiefenprofile von Ti, Al, O, Nb in der Oxidschicht nach PI^3 -Behandlung nach Oxidation für 120 h in synthetischer Luft.

Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop bestätigen die bisherigen Ergebnisse. Aufnahmen der Oberflächen und von Querschliffen fluorierter Proben zeigen nach Oxidation in SO_2 bei 900°C die Bildung einer dünnen Al_2O_3 -Schicht (Abb.31). Die Elementverteilungsbilder (Abb. 32) deuten auf eine Reduzierung der Sauerstoff- und Stickstofflöslichkeit in der Legierung bei Anwesenheit von Schwefeldioxid in der Atmosphäre hin, da im Gegensatz zu Oxidation in reiner Luft unter der Al_2O_3 -Barriere kein O_2 bzw. N_2 gefunden wurde.

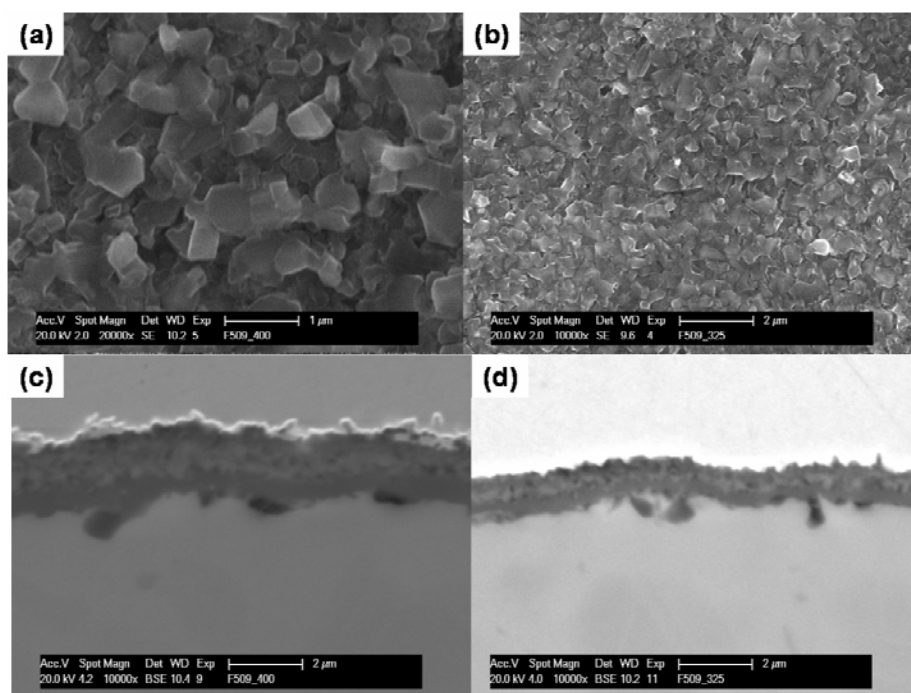


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Oberflächen (a, b) und von Querschliffen (c, d) zweier F-behandelter Proben (links: Polymer-Spray und rechts: PI³-Verfahren), nach 400 h Oxidation in synthetischer Luft + 0.1 Vol.% SO_2 bei 900°C .

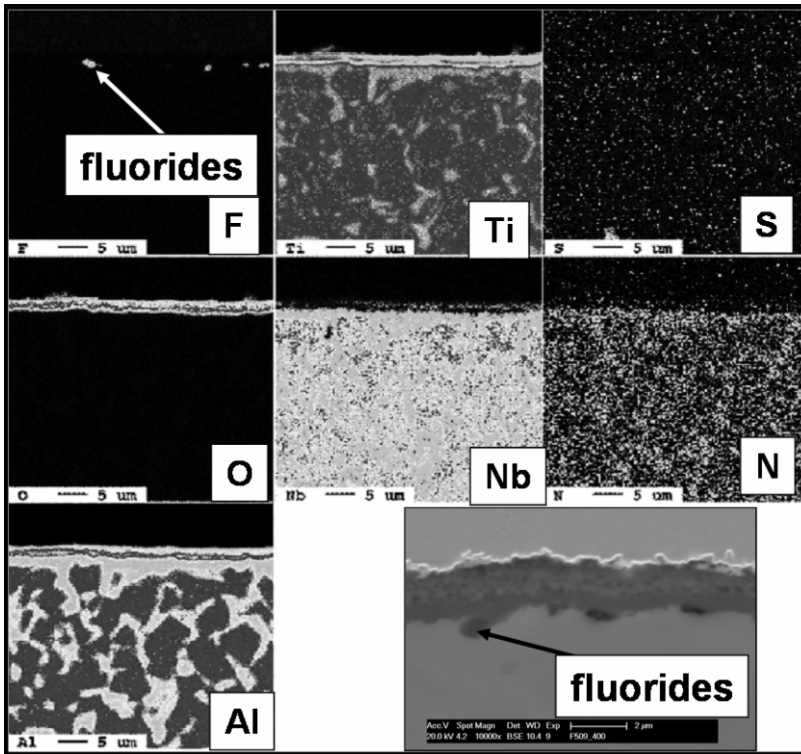


Abbildung 32: Elementverteilungsbilder und BSE-Aufnahme (Back-Scattered-Electrons) an einem Querschliff einer F-behandelten Probe (Polymer-Spray), oxidiert für 400 h in Luft + 0.1 Vol.% SO₂ bei 900 °C.

3.7 Versuche in feuchter Atmosphäre

Zur besseren Beurteilung des Fluoreffekts wurden auch Versuche in feuchter synthetischer Luft durchgeführt. Wasserdampf bewirkt eine verstärkte Oxidation bei unbehandelten TiAl-Legierungen. In Abbildung 33 sind die TGA-Ergebnisse bei 900°C in synthetischer Luft befeuchtet mit 10% Wasserdampf gezeigt. Die Massenzunahme der Legierung γ -MET nach 100h Oxidation bei 900°C in Luft + 10 Vol.% H₂O ist mit 9 mg/cm² deutlich höher als in trockener Luft (s.o. ca. 2.5 mg/cm²). Eine F-PI³-Behandlung zeigt auch unter diesen verstärkten Oxidationsbedingungen einen positiven Effekt. Die Oxidationskinetik ist wie in trockener Luft die von Al₂O₃.

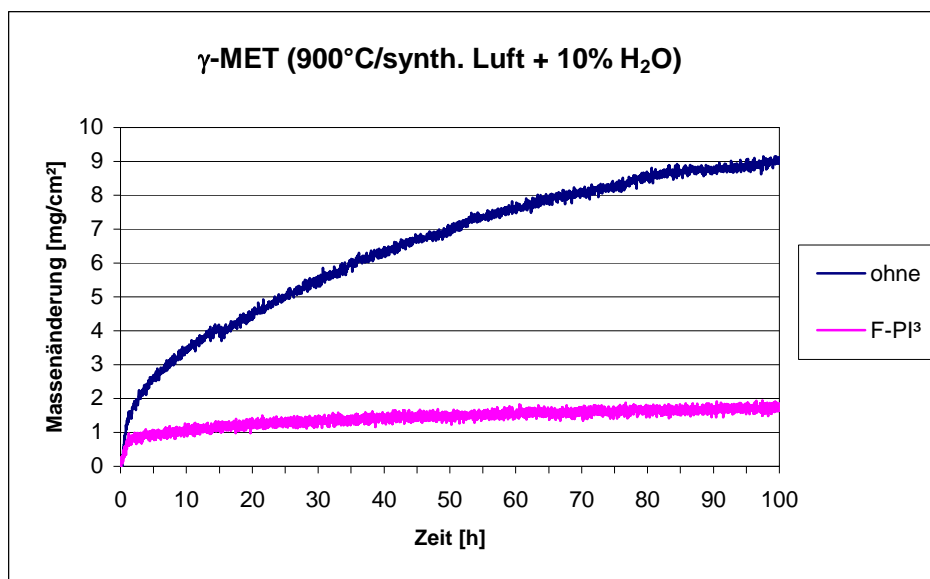


Abbildung 33: TGA-Ergebnisse von einer unbehandelten und einer F-PI³ implantierten γ -MET-Probe bei 900°C in synthetischer Luft + 10 Vol.% H₂O

Untersuchungen der Oberfläche der fluorierten Probe im Rasterelektronenmikroskop ergaben eine glatte Oxidschicht (Abb. 34a), die sich im Querschliff als dünne Al₂O₃-Schicht herausstellte (Abb. 34b).

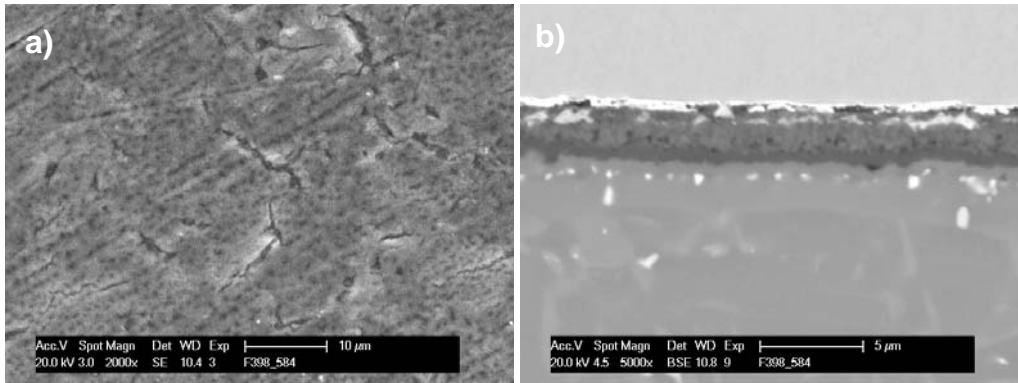


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Oberfläche (a) und des metallographischen Querschliffs (b) der fluorierten Proben nach 100h bei 900°C in Luft + 10 Vol.% H₂O

3.8 Thermozyklische Oxidation

Technische Einsatzbedingungen sind immer mit Temperaturwechseln (Anfahren, Anhalten,...) verbunden. Zur Überprüfung des Fluoreffekts wurden daher Proben der Legierung TNBV 5 unter konstanten Temperaturwechseln thermozyklisch oxidiert. Hierzu wurden die Proben in einen heißen Ofen überführt und somit innerhalb von 10min auf die eingestellte Temperatur (900°C) aufgeheizt. Die Proben wurden für 24h auf Temperatur belassen und anschließend aus dem Ofen genommen, innerhalb von ca. 30min auf RT abgekühlt, gewogen und nach einer Stunde wieder in den heißen Ofen zurückgelegt. Die gesamte Zyklusdauer betrug somit 25h. Der Ofen war offen, so dass der Versuch unter Laborluft stattfand und somit auch eine gewisse (Luft-)Feuchtigkeit in der Prozessatmosphäre war. In Abbildung 35 ist das Massenänderungsverhalten einer unbehandelten, einer mit Polymer behandelten und einer PI³-implantierten Proben zu sehen. Die unbehandelte Probe zeigt Massenverluste, die durch das Abplatzen von Teilen der Oxidschicht beim Abkühlen herühren. Die fluorierten Proben dagegen zeigen über die gesamte Zeitdauer des Versuchs (50 Tage) gleich bleibende langsame Al₂O₃-Kinetik. Die Massenabnahme der Polymer-behandelten Probe wurde durch das Abdampfen des organischen Restes bewirkt. Der erste Tag wurde daher als Startpunkt für die Oxidation festgelegt.

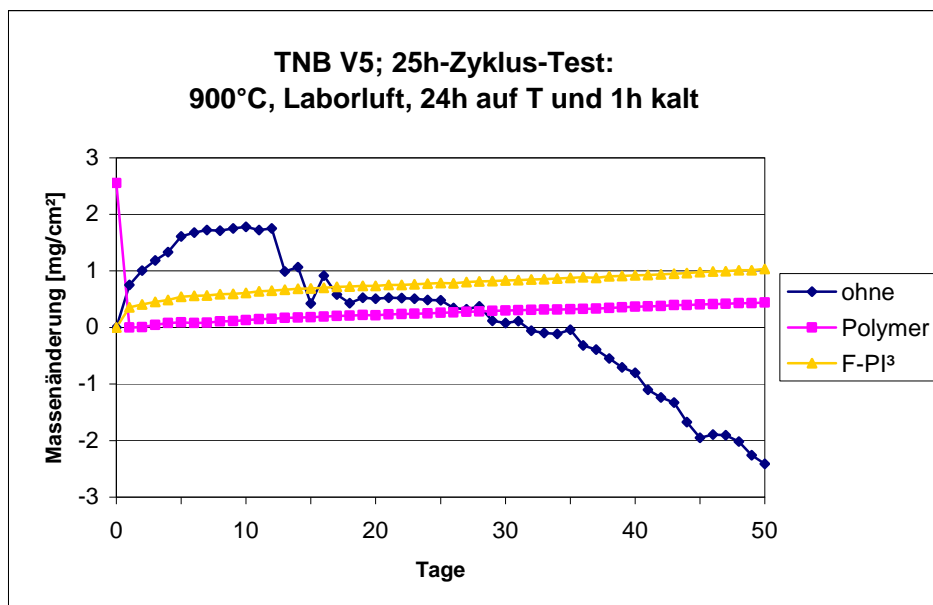


Abbildung 35: Massenänderungsverhalten der Legierung TNBV 5 unter thermozyklischer Oxidation in Laborluft bei 900°C

Zum besseren Vergleich wurden die fluorierten Proben auf 0 normiert, d.h. bei beiden fluorierten Proben wurde die Masse nach dem ersten Tag auf 0 gesetzt und somit die anfängliche Abdampfeffekte ausgeklammert (Abb. 36). Die Unterschiede sind nur gering.

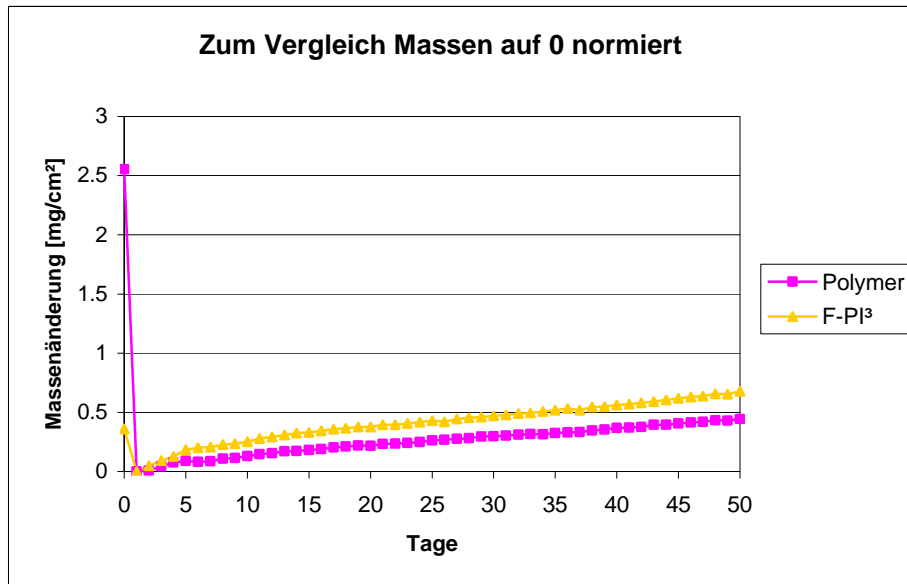


Abbildung 36: Massenänderungsverhalten der fluorierten Proben auf 0 normiert

Die unbehandelte Probe ist nach Oxidation von groben Kristallen bedeckt (Abb. 37a), während die fluorierten Proben von einer flachen Schicht bedeckt sind (Abb. 37b, c). Die Risse in Abbildung 37b sind durch das Trocknen des Fluorpolymers verursacht, gehen aber nicht durch die Al_2O_3 -Schutzschicht und beeinflussen somit den Fluoreffekt nicht.

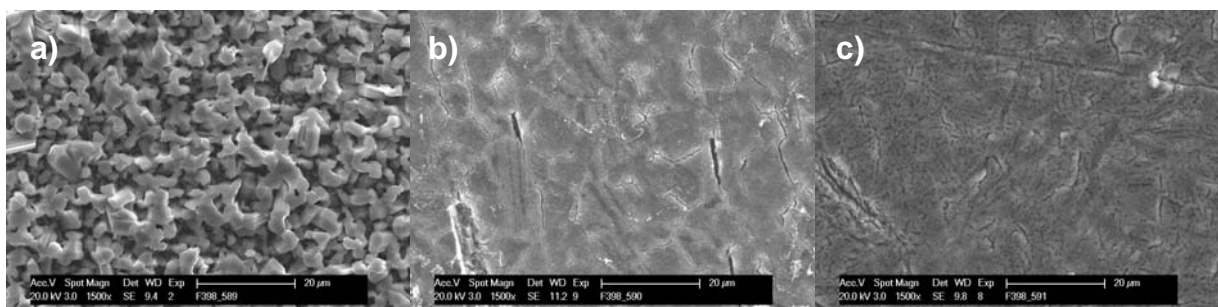


Abbildung 37: REM-Aufnahmen der Oberflächen der unbehandelten Probe (a), der Polymer-Probe (b) und der PI³-Probe (c) nach 50 Tagen Oxidation bei 900°C

EDX-Untersuchungen haben ergeben, dass die groben Kristalle aus Mischoxid mit überwiegend TiO_2 bestehen (Abb. 38a). Die Schicht auf den fluorierten Proben ist sehr dünn, da hier auch noch das Nb aus dem Substrat gemessen wurde, und besteht aus Al_2O_3 (Abb. 38b).

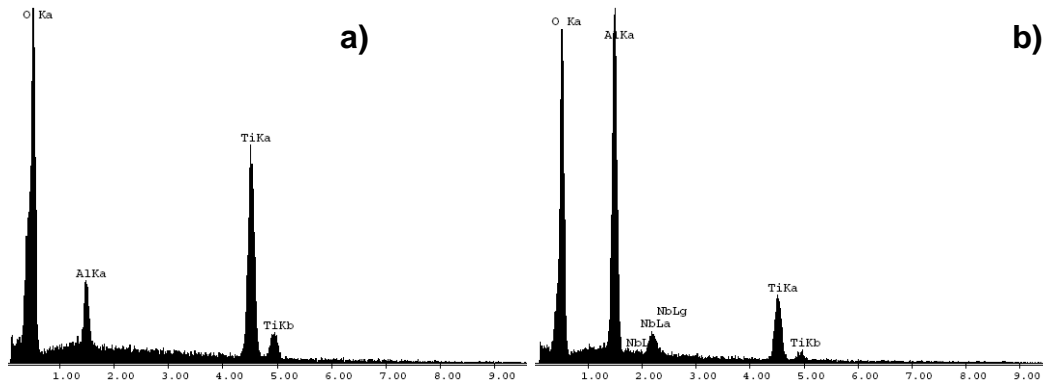


Abbildung 38: EDX-Analysen der Oberflächen der unbehandelten Probe (a) und der PI^3 -Probe (b) nach 50 Tagen Oxidation bei 900°C

3.9 Entwicklung einer Methode zur Qualitätssicherung

Im dem vorangegangenen AiF-Vorhaben 177ZN wurde die analytische Technik PIGE erfolgreich an flachen Proben implementiert. Im vorliegenden Forschungshaben soll diese zerstörungsfreie Messmethode für industrielle Bauteile entwickelt werden. Dafür wurde eine neue Vakuumkammer in die an der FST 3 bestehende Anlage eingebaut, in der industrielle Bauteile wie z.B. Turbinenschaufeln für den Niederdruckverdichter von Flugzeugturbinen untersucht werden können. Diese Arbeit gilt als ein Startpunkt für die Entwicklung von Qualitätssicherungsmaßnahmen, um eine Kontrolle realer Bauteile vor und nach dem Halogenierungsprozess sowie bei Inspektionszyklen während des Einsatzes zu ermöglichen.

3.9.1. Aufbau einer Vakuumkammer für die Ionenstrahlanalyse an realen Bauteilen

Am 2,5 MV van-de-Graaff-Beschleuniger der Forschungsstelle 3 ist für das Forschungsvorhaben ein neuer Strahlkanal aufgebaut worden (Abb. 39). Strahlführung und Strahlformung sind mit Hilfe einer magnetische Quadrupollinse und eines Steerers möglich. Dieser etwa 6 m lange Bereich des Kanals wird mit mehreren Diffusionspumpen auf ca. 5×10^{-7} mbar evakuiert. Im Anschluss ist die speziell zur Ionenstrahlanalytik konzipierte Messkammer angeschlossen. Sie besteht aus zwei Bereichen, die mit je einer Turbomolekularpumpe auf einen Arbeitsdruck von ca. 10^{-6} mbar gepumpt werden. Alle Strahlkanalabschnitte können mit Ventilen voneinander getrennt werden. In Abbildung 40 ist ein Photo der Anlage zu sehen. Ein Photo der Vakuumkammer, in der die Bauteile untersucht werden, ist in Abbildung 41 gezeigt.

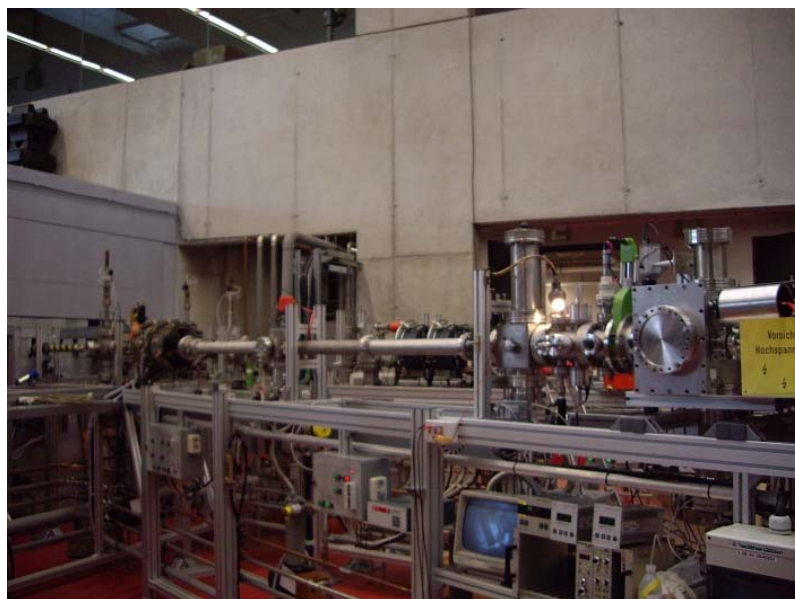


Abbildung 39: Neuer Strahlkanal am van-de-Graaff-Beschleuniger der Forschungsstelle 3

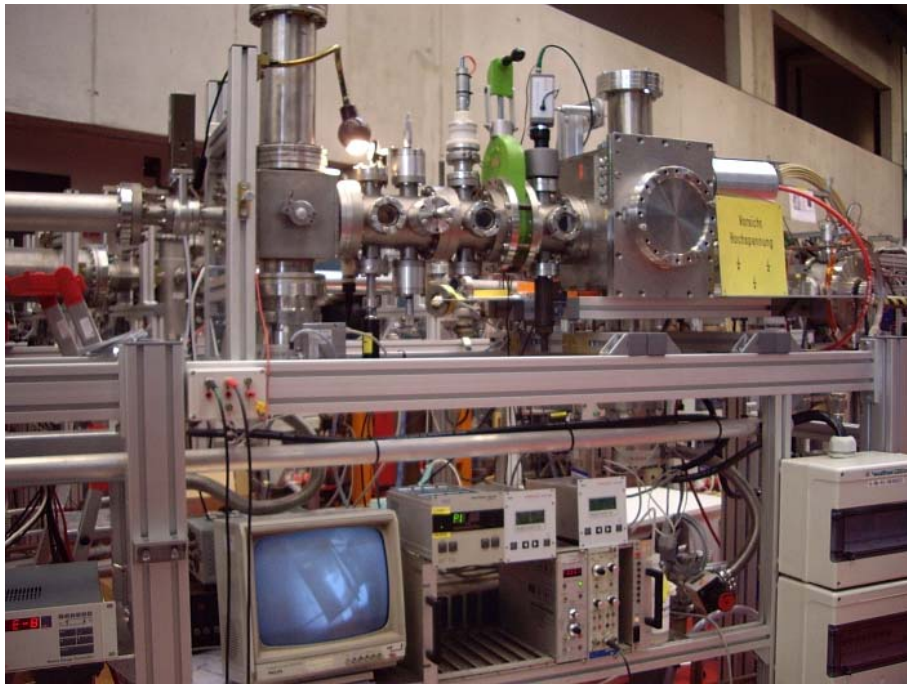


Abbildung 40: PIGE-Anlage zur Untersuchung realer Bauteile

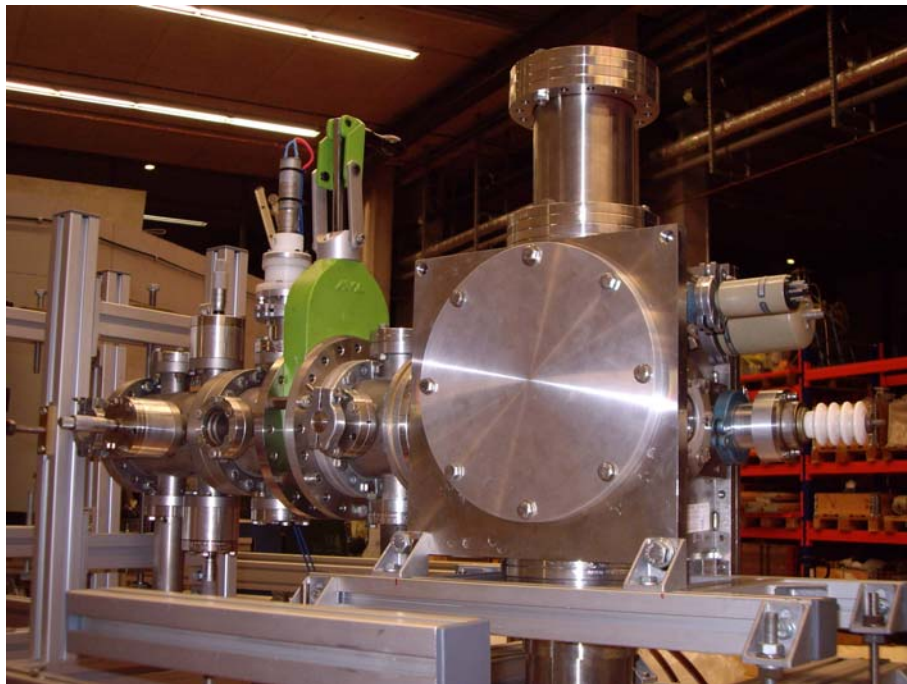


Abbildung 41: PIGE-Analysenkammer.

In der vorgesetzten Kammer wird der Ionenstrahl zunächst auf eine Größe von ca. 2×2 mm² mit vier Mikrometerschrauben kollidiert. Ein rotierendes Dreibein kreuzt den kollidierten Strahl und ermöglicht so eine Ionenstrommessung ohne elektrische Verbindung zur Probe. Eine reproduzierbare Messung des Ionenstroms und damit die Kenntnis der Anzahl der Protonen sind für die PIGE-Analyse unabdingbar. Der über das Dreibein gemessene Strom ist durch eine Vergleichsmessung mit einem an das Ende der Kammer angeschlossenen Faraday-Cup kalibriert worden. Ein Schema der gesamten Anlage ist in Abbildung 42 dargestellt.

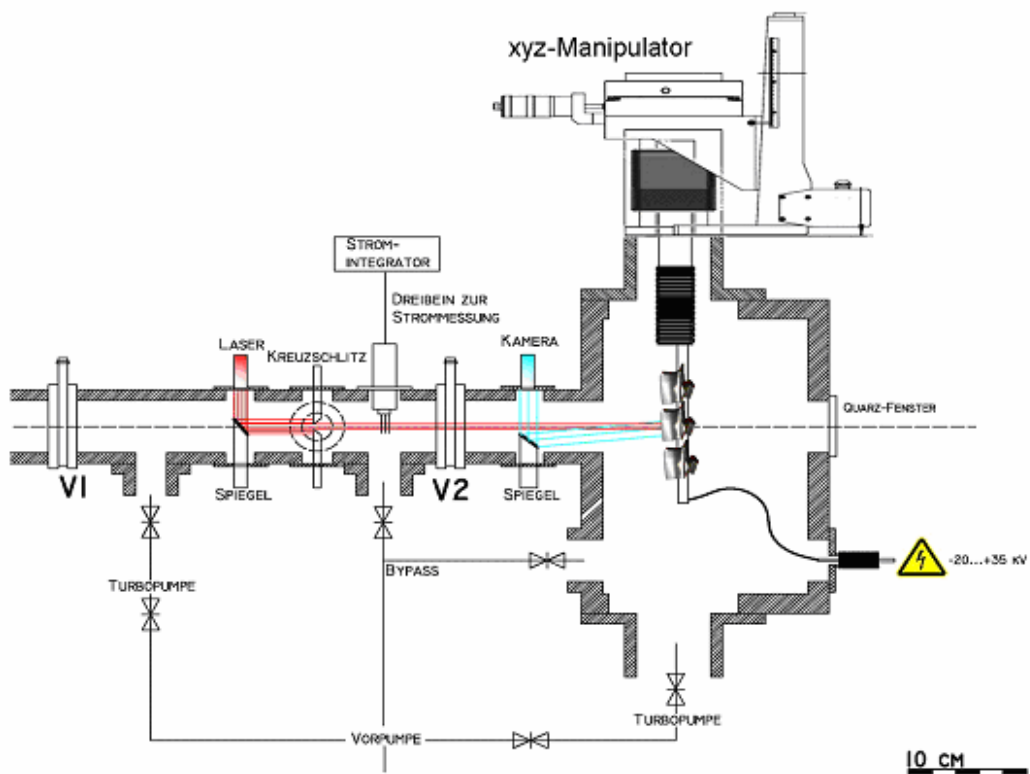


Abbildung 42: Technische Zeichnung der Analysenkammer

Vor dem Kreuzschlitz kann über einen Spiegel ein Laserstrahl anstelle des Ionenstrahls eingeschwenkt werden. Mit einer über einen Spiegel dauerhaft eingeschwenkten Videokamera ist die Kontrolle der Messstelle auf der Probe möglich (Abbildung 43). Die Messkammer mit einem Innenvolumen von ca. $20 \times 20 \times 20$ cm³ sitzt am Ende des Kanals und hat rückseitig ein Quarzfenster montiert, das bei hochgefahrenem Probenhalter eine optische Strahlkontrolle erlaubt.



Abbildung 43: Kontrolle der Messstelle mittels eingeschwenkten Laserstrahls

3.9.2 Probenhalter und –manipulation

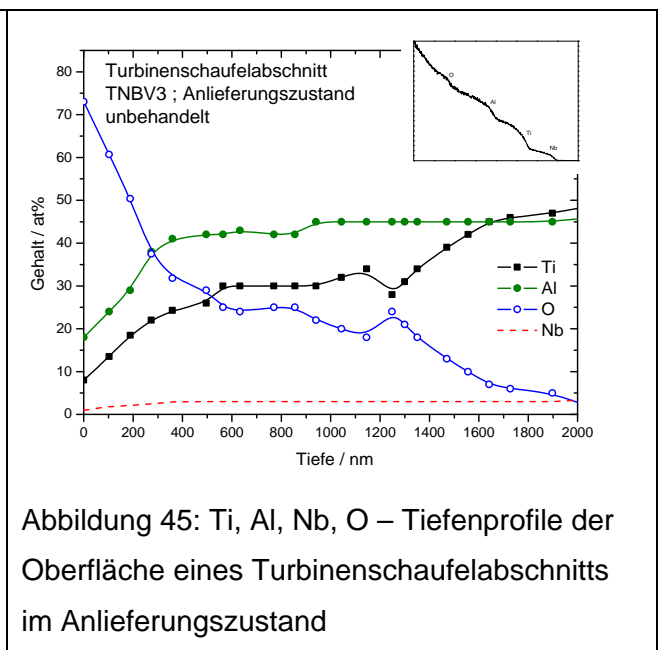
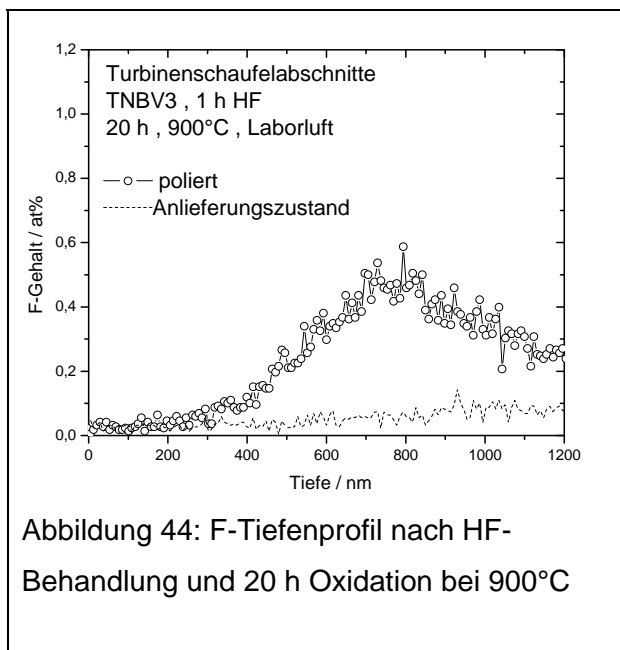
Als erste reale Bauteile sind von Rolls-Royce zur Verfügung gestellte Turbinenschaufeln ausgewählt worden. Der Probenhalter kann drei Schaufeln dieses Typs aufnehmen. Zusätzlich trägt er eine CaF_2 -Kalibrierprobe und die Energiekalibrierprobe (CaF_2 auf C aufgedampft). Der Halter ist an einem Probenmanipulator mit Verstellwegen von 20 cm in der Höhe und je 2,5 cm in x- und y-Richtung montiert. Die für die Messung der Tiefenprofile nötige Gegenspannung (-20 kV bis +35 kV) wird über eine Spannungsdurchführung in die Messkammer geführt und innen an den Probenhalter angelegt. Für einen Probenwechsel muss die Kammer belüftet werden. Durch die größere Kapazität des Probenhalters und die Verwendung eines Manipulators ist aber nur eine Kammeröffnung pro Messstag nötig. In der hier beschriebenen neuen Kammer kann die Oberfläche von Bauteilen mit maximalen Abmessungen von ca. $20 \times 5 \text{ cm}^2$ abgetastet werden.

3.9.3 Testmessungen an Turbinenschaufelabschnitten

Um einen Eindruck der Fluorprofile auf realen Bauteilen zu erhalten, sind vor Fertigstellung der neuen Analysenkammer Testmessungen auf etwa $3 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Abschnitten von Turbinenschaufeln (Material TNBV3) in der alten Messkammer durchgeführt worden. Die Abschnitte wurden mit zwei verschiedenen Fluorierungsverfahren behandelt. HF-getauchte Abschnitte sind vor und nach Oxidation beidseitig hinsichtlich ihres Fluorgehalts analysiert worden, die mit Polymer behandelten Abschnitte nur nach Oxidation.

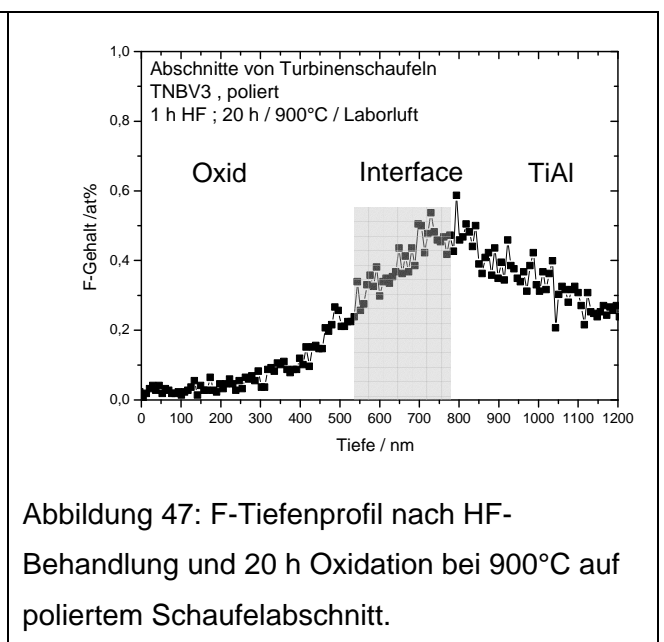
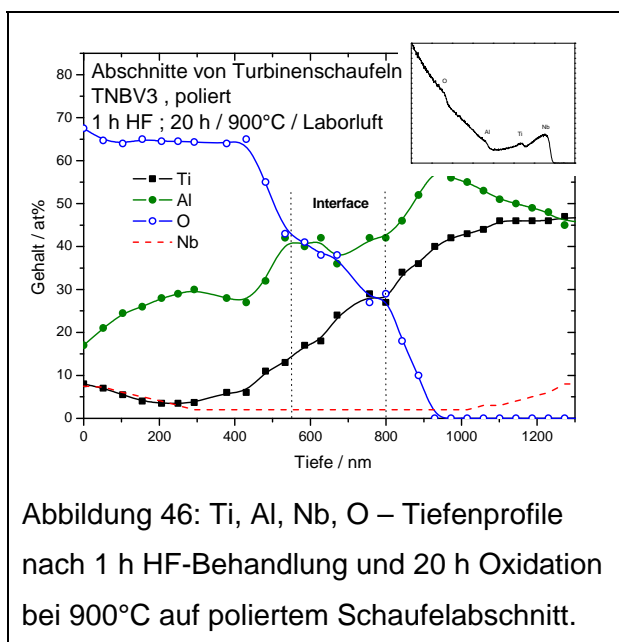
3.9.3.1 Einfluss der Oberflächenvorbehandlung

Im Anlieferungszustand war die Oberfläche der verwendeten Schaufeln gräulich und rau. Um die Auswirkungen dieser Oberfläche zu studieren, ist ein Teil der Testmessungen an polierten Abschnitten durchgeführt worden. Auf den bis 1200 grit polierten Abschnitten wurde nach beiden Behandlungsmethoden erheblich mehr Fluor nachgewiesen als auf den Abschnitten im Anlieferungszustand (Abbildung 44). Ursache ist vermutlich die durch RBS-Analyse (Abbildung 45) nachgewiesene, etwa 1,5 μm dicke natürliche Oxidschicht auf der Oberfläche einer unbehandelten Schaufel im gegossenen Anlieferungszustand.



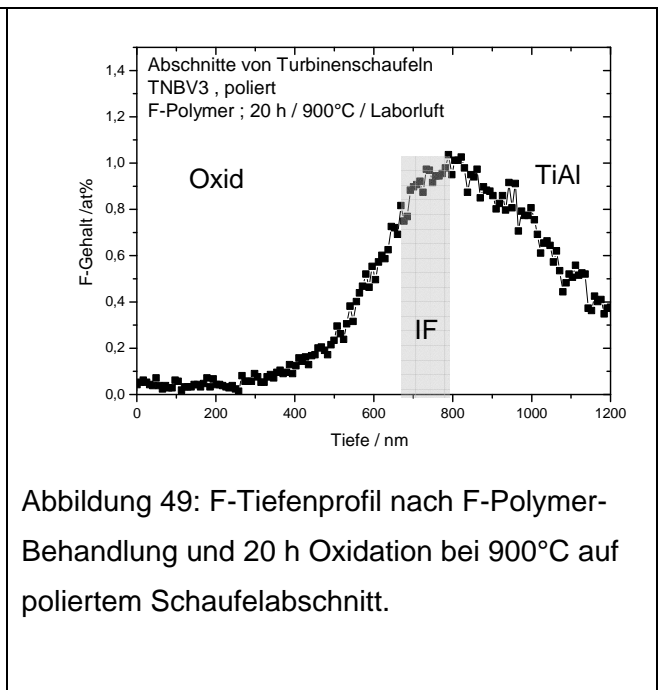
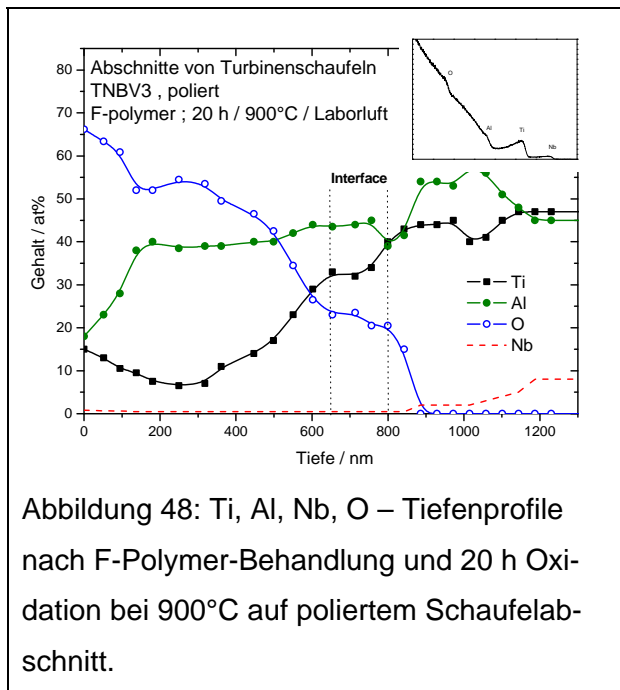
3.9.3.2 HF-Behandlung

Die polierten Schaufelabschnitte wurden jeweils für 1 h in 0,1 Gew.-% HF-Lösung getaucht. Nach 20 h Oxidation bei 900°C in Laborluft bildete sich eine etwa 800 nm dicke Oxidschicht. Das RBS-Tiefenprofil in Abbildung 46 zeigt in einer Tiefe von etwa 200 – 300 nm ein Minimum der Titankonzentration in der Oxidschicht. In diesem Bereich besteht das Oxid hauptsächlich aus Al_2O_3 . Der Nb-Gehalt an der Oberfläche des Oxids betrug etwa 8 At.-%, tiefer im Oxid sank der Nb-Gehalt auf 2 At.-% ab. Der Fluorgehalt wurde als Funktion der Tiefe mithilfe der PIGE-Analyse gemessen und in Abbildung 47 dargestellt; das Maximum der Fluorkonzentration liegt im Bereich des Oxid/Metall-Interfaces.



3.9.4 Flüssigphasenbehandlung

Nach Applikation und Trocknung des F-Aerosols wurden die Schaufelabschnitte für 20 h bei 900°C in Laborluft oxidiert. Das aus der RBS-Analyse erhaltene Tiefenprofil in Abbildung 48 zeigt ein Minimum der Titankonzentration in der Oxidschicht in einer Tiefe von ca. 200 – 300 nm. Der Aluminiumgehalt in diesem Bereich betrug etwa 40 At.-%, der Sauerstoffgehalt 50 At.-%. Stöchiometrisch entspricht dies einer fast reinen Al_2O_3 -Schicht. Abbildung 49 gibt das Fluortiefenprofil wieder. Die Probe enthielt etwa doppelt so viel Fluor wie nach der HF-Behandlung, das Maximum der Fluorkonzentration wurde wie nach HF-Behandlung knapp unterhalb des Oxid/Metall-Interfaces, in einer Tiefe von ca. 800 nm, angenommen. Im Gegensatz zur HF-Behandlung konnte nach der Polymerbehandlung nur sehr wenig Nb an der Oberfläche des Oxids nachgewiesen werden.



4. Literatur

- [1] Y.W. Kim, D.M. Dimiduk, JOM 43/8 (1991) 40
- [2] Y.W. Kim, et al., *Gamma Titanium Aluminides*, TMS 1995
- [3] H. Kestler, H. Clemens, *Titanium and Titanium Alloys*, WILEY-VCH 2003 p. 351
- [4] C. Leyens, *Titanium and Titanium Alloys*, WILEY-VCH 2003 p. 187
- [5] F. Dettenwanger et al., Materials Science Forum 251-254 (1997) 211
- [6] Y. Shida, H. Anada, Oxidation of Metals 45 (1996) 197
- [7] M. Schütze, M. Hald, Materials Science Engineering A 239-240 (1997) 847
- [8] A. Donchev et al., Intermetallics 11 (2003) 387
- [9] G. Schumacher et al., Intermetallics 7 (1999) 1113
- [10] A. Donchev et al., *Structural Aluminides for Elevated Temperatures*, TMS 2008 p. 323
- [11] H.-E. Zschau et al., Metalloberfläche 59/11 (2005) 1
- [12] P. Masset et al., Materials and Corrosion 59 (2008) 609
- [13] M. Spiegel, H.J. Grabke, Werkstoffe und Korrosion 47 (1996) 179
- [14] A. Donchev, M. Schütze, Materials Science Forum 461-464 (2004) 447
- [15] M. Mayer, SIMNRA, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Version 6.04

Bezug zum Verwendungsnachweis

Das Personal aller drei Forschungsstellen wurde planmäßig eingesetzt und sämtliche durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projekts erforderlich. Die Forschungsstellen 1 und 2 haben keine Großgeräte angeschafft. Für die Forschungsstelle 3 wurden im Jahr 2008 gemäß dem Finanzierungsplan zwei Turbomolekularpumpen der Firma Pfeiffer Vakuum von Typ TMU 261Y P mit Zubehör zum Aufbau einer neuen PIGE-Kammer für die zerstörungsfreie Messung von Fluor-Tiefenprofilen an TiAl-Proben mit komplexer Geometrie (Turbinenschaufeln, Ventile, ...) zur Qualitätssicherung angeschafft.

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.

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

- P. Masset, M. Schütze; Improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys using controlled gaseous fluorination, ECS Trans. Vol. 11/15 (2008) 37
- P. Masset, S. Neve, H. Zschau, M. Schütze; Influence of alloy compositions on the halogen effect in TiAl alloys, Materials and Corrosion 59 (2008) 609
- P. Masset, M. Schütze; Thermodynamic assessment of the alloy concentration limits for the halogen effect of TiAl alloys, Advanced Engineering Materials 10 (2008) 666
- P. Masset, M. Laurent, M. Schütze; Characterisation of the Oxide/Metal Interface of Fluorine Treated Titanium Aluminides, Defect and Diffusion Forum 289-292 (2008) 397
- P. Masset, M. Schütze, Oxidation behavior of F-treated TiAl alloys in SO₂-containing high temperature environments, ECS Trans. Vol. 16/44 (2009) 167
- A. Donchev, P. Masset, M. Schütze; Surface treatment of TiAl with fluorine for improved performance at elevated temperatures, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1128 (2009) 159

Konferenzbeiträge

- S. Neve, P. Masset, H. Zschau, M. Schütze; Oxidation protection of TiAl alloys with low Al content by fluorine ion implantation, 9th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology, Florence/Italy, September 3-7 2007
- P. Masset, M. Schütze; Improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys using controlled gaseous fluorination, 212th. ECS Meeting, Washington/USA, October 7-12 2007
- S. Neve, P. Masset, R. Yankov, A. Kolitsch, H. Zschau, M. Schütze; High temperature oxidation resistance of fluorine-treated TiAl alloys: Chemical vs. ion beam fluorination techniques, IBMM 2008, Dresden/Germany, August 31-September 5 2008
- P. Masset, M. Schütze; Oxidation behavior of F-treated TiAl alloys in SO₂-containing high temperature environments, 214th. ECS Meeting, Honolulu/USA, 12-17 October 2008
- P. Masset, M. Laurent, M. Schütze; Characterisation of the oxide/metal interface of fluorine treated titanium aluminides, DIMAT 2008 Lanzarote/Spain, 28-31 October 2008
- A. Donchev, P. Masset, M. Schütze; Surface treatment of TiAl with fluorine for improved performance at elevated temperatures, MRS Fall Meeting, Boston/USA, December 1-5 2008
- P. Masset, R. Yankov, A. Kolitsch, M. Schütze; Comparison of fluorination treatments to improve the high temperature oxidation resistance of TiAl alloys in SO₂ containing environments, Thermec 2009, Berlin/Germany, August 25-29 2009
- S. Neve, K. Stiebing, L. Schmidt, H. Zschau, P. Masset, M. Schütze; Non-destructive fluorine depth profiling as quality assurance for the oxidation protection of TiAl turbine blades, Thermec 2009, Berlin/Germany, August 25-29 2009
- P. Masset, M. Schütze; High temperature oxidation/corrosion of titanium aluminides, EFC Workshop 2009, Frankfurt am Main/Germany, September 30-October 2 2009
- S. Neve, H. Zschau, P. Masset, M. Schütze; Measurements of fluorine depth-profiles on TiAl turbine blades using ion beam analytical techniques, EFC Workshop 2009, Frankfurt am Main/Germany, September 30-October 2 2009
- P. Masset, M. Schütze; High temperature oxidation behavior of untreated and fluorine-treated TNBV5 titanium aluminide alloys, 216th. ECS Meeting, Vienna/Austria, October 4-9 2009
- S. Neve, H. Zschau, P. Masset, M. Schütze; Effect of heating rate on the fluorine content in TiAl-alloy after oxidation at 900°C, 216th. ECS Meeting, Vienna/Austria, October 4-9 2009