

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1 - DECHEMA e.V., 2 - HZDR, 3 - HZG, 4 - ATZ, 5 - TU Freiberg

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **IGF-Vorhaben-24EBG**

***Vermeidung der Versprödung von Legierungen auf Basis TiAl mittels Beschichtungen
mit funktionellen Eigenschaften um die mechanischen Eigenschaften zu erhalten***

(Bewilligungszeitraum: 01.01.2010 - 31.03.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Schütze
Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Frankfurt,
Ort, Datum

25. Juli 2012

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

Durch die Kombination einer Aluminium-reichen Beschichtung mit einer Halogenierung der Oberfläche wird das Oxidationsverhalten der TiAl-Substrate stark verbessert und die mechanischen Eigenschaften des TiAl-Substrats können weitgehend erhalten werden. Verschiedene Schichtsysteme (CVD- und PVD-Beschichtungsverfahren, thermisches Spritzen) und Halogenierungsmethoden (PI³, Teflon-Sprühen) wurden untersucht. Eine positive Wirkung der zweistufigen Behandlung wurde mit mehreren mechanischen Prüfungen belegt. Unter 4-Punkt-Biegebeanspruchung weist eine CVD-Beschichtung zusammen mit einer F-PI³ Behandlung sehr vielversprechende Ergebnisse auf, da über 90 % der ursprünglichen Festigkeit und der Duktilität nach 100 Stunden Oxidation bei 900 °C erhalten bleiben.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit Zielsetzungen des Antrags

Ziele

Titanaluminidlegierungen sind als Werkstoff für den Einsatz im Niederdruckbereich von Luftfahrttriebwerken interessant, da sie unter Betriebsbedingungen im Vergleich zu Nickelbasis-Legierungen ähnliche mechanische Eigenschaften aufweisen, dank ihrer niedrigen spezifischen Dichte jedoch eine Gewichtsreduzierung ermöglichen und so zur Leistungssteigerung der Triebwerke beitragen. Nachteil dieser intermetallischen Werkstoffe ist allerdings eine unzureichende Oxidationsbeständigkeit oberhalb von 700 °C und eine Versprödung nach längerem Betrieb in sauerstoffhaltigen Heißgasatmosphären, die sich bei Raumtemperatur bemerkbar macht. Die Sauerstoffaffinität der Titan-reichen α_2 -Phase (Ti_3Al), die in technischen TiAl-Legierungen vorhanden ist, gilt als bestimmend für diesen Versprödungsmechanismus.

Das Ziel des Forschungsprojektes ACETAL bestand in der Entwicklung von Beschichtungsstrategien, um die Versprödung bei den möglichen höheren Anwendungstemperaturen über 800 °C unter industrienahen Bedingungen vermeiden zu können. Hierzu galt es zu ermitteln, welche Beschichtungen (Legierungszusammensetzung, Herstellungstechnik, Nachbehandlung) für Bauteile aus der Werkstoffgruppe der intermetallischen TiAl-Hochtemperaturlegierungen eine Unterdrückung oder Reduzierung der Oxidationsanfälligkeit und des Versprödungsverhaltens ermöglichen.

Ergebnisse

Verschiedene Schichtsysteme (CVD, PVD, HVOF) und Halogenierungsmethoden (PI^3 , Teflon-Sprühen) wurden eingehend und zielgerichtet untersucht. Die verwendeten Beschichtungstechniken konnten im Laufe des Vorhabens sukzessive an die Anforderungen angepasst und optimiert werden. Durch die Applikation von aluminiumreichen Beschichtungen mit Al-Gehalten ≥ 54 at.-% wird das Oxidationsverhalten der technischen Titanaluminid-Legierungen stark verbessert. Der messbare, reine Oxidationsschutz führt aber nicht in allen Fällen zu einer Reduzierung der Versprödungsneigung. In Kombination mit einer Halogenierung der Oberfläche wird der Versprödungseffekt jedoch deutlich reduziert und die mechanischen Eigenschaften des TiAl-Substrats bleiben weitgehend erhalten. Die positive Wirkung dieser zweistufigen Behandlung wurde mit mehreren mechanischen Prüfungen belegt. Unter 4-Punkt-Biegebeanspruchung weisen CVD-Beschichtungen zusammen mit einer F- PI^3 Behandlung vielversprechende Ergebnisse auf. Nach 100 Stunden Oxidation bei 900 °C weisen die Prüfkörper noch weit mehr als 90 % der ursprünglichen Festigkeit und Duktilität auf. Die wesentlichen Ziele zur Qualifikation der verschiedenen Beschichtungstechniken mit der Ermittlung geeigneter Legierungen für die Schutzschichten sowie zur Durchführung und zur positiven Einflussnahme durch Halogenierungsprozesse konnten somit erreicht werden.

Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Durch Al-reiche Beschichtungen in Verbindung mit Halogenbehandlungen konnte ein wirksamer Schutz gegen die Diffusion von Sauerstoff in Bauteile aus Titanaluminidlegierungen aufgebaut werden. Die Duktilität liegt bei einer Prüftemperatur von 900 °C in O_2 -haltigen Atmosphären gegenüber dem reinen Bauteilwerkstoff um einen Faktor von ca. 1,5 höher. Die Ergebnisse belegen damit die Richtigkeit des Entwicklungsansatzes und eröffnen einen vielversprechenden Weg für die Anwendung solcher Schutzschichten in industriellen Fertigungsprozessen.

Durch die Untersuchung und Erprobung einer breiten Palette von Beschichtungstechniken und Legierungsvariationen konnten wesentliche wissenschaftliche Erkenntnisse gewonnen werden. Dabei wurden sowohl Ausschlusskriterien für deren Anwendbarkeit ermittelt als auch alternative Lösungen erarbeitet (z. B. Anwendbarkeit der Kaltgasspritzens, Legierungszusammensetzungen), die für zukünftige Arbeiten eine wichtige Wissensgrundlage bilden. Aus den Arbeiten kann abgeleitet werden, dass weitere Fortschritte in der Versprödungsvermeidung durch eine Verfeinerung der eingesetzten Prozesse und durch den Einsatz intelligenter Material- und Schichtkombinationen möglich sein werden. Dafür konnten im vorliegenden Vorhaben bereits wesentliche Grundlagen geschaffen werden.

Nutzen für kleinere und mittlere Unternehmen (KMU)

Im technischen Umfeld zur Herstellung von Legierungen und Bauteilen auf Ti- bzw. TiAl-Basis findet man eine Vielzahl von Unternehmen mit mittelständischer Prägung. Dies sind vor allem auf Sonderanwendungen und Sonderanfertigungen spezialisierte Unternehmen sowie eine große Zahl an Dienstleistern aus der Beschichtungstechnik. Für beide Sparten sind die im ACETAL-Vorhaben behandelten Entwicklungsaufgaben und erzielten Ergebnisse von essentiell Interesse, um auf dem Gebiet der Hochtemperaturanwendung von TiAl neue Märkte erschließen zu können.

Es sind häufig Detaillösungen, die über den erfolgreichen Einsatz neuer Materialien entscheiden. ACETAL hat zumindest die notwendigen Grundlagen geschaffen, auf deren Basis sich solche Detaillösungen erfolgreich erarbeiten lassen. Der erzielte Wissenszuwachs wird es den Firmen zudem ermöglichen, die konkrete Richtung für weitere Entwicklungsschritte anzugeben und deren Erfolgsaussichten besser einschätzen zu können.

Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung und Stand der Forschung.....	6
1.1	Einleitung.....	6
1.2	Stand der Forschung	7
1.2.1	<i>Eigenschaften von Titanaluminium-Legierungen</i>	7
1.2.2	<i>Oxidation</i>	9
2	Charakterisierung der Substratwerkstoffe.....	10
2.1	Verdichtung durch Heiss-isostatisches Pressen (HIP)	10
2.1.1	<i>Gefüge im HIP-Zustand</i>	10
2.1.2	<i>Bearbeitbarkeit des Werkstoffs und Temperatureinfluss der Bearbeitung</i>	13
2.1.3	<i>Mechanische Oberflächenmodifikation des Substrats</i>	16
3	Beschichtungsentwicklung	19
3.1	PVD Beschichtung von TNBV2B-Legierungen	19
3.2	CVD-Beschichtung von Ti-48Al-2Cr-2Nb	24
3.3	Thermisches Spritzen	26
3.3.1	<i>Pulvercharakterisierung</i>	28
3.3.2	<i>Spritzprozesse und Eigenschaften der thermisch gespritzten Schichten</i>	30
3.4	Schichthaftung und Verschleiß.....	31
3.4.1	<i>Ergebnisse der Impakttests</i>	31
3.4.2	<i>Haftfestigkeit der thermisch gespritzten Schichten</i>	33
4	Oxidation / Korrosion	34
4.1	SIMS-Messungen an oxidierten Ti-48Al-2Cr-2Nb Substraten	34
4.2	Messung der Oxidationskinetik am Ti-48Al-2Cr-2Nb Substrat	36
4.3	Messung der Oxidationskinetik von höher mit Al legierten TiAl-Spritzschichten	36
4.4	Einfluss der Fluorimplantation auf das Oxidationsverhalten der Ti-48Al-2Cr-2Nb Legierung	39
5	Mechanische Eigenschaften	42
5.1	Zugversuche	42
5.1.1	<i>Zugversuche am Gussmaterial</i>	42
5.1.2	<i>Zugversuche an CVD-beschichteten Proben</i>	45
5.1.3	<i>Zugversuche an PVD-beschichteten Proben</i>	45
5.1.4	<i>Zugversuche an HVOF-beschichteten Proben</i>	46

5.1.5	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse aus Zugversuchen</i>	47
5.2	4-Punkt-Biegeversuche.....	48
5.2.1	<i>4-Punkt-Biegeversuche an unbehandelten Proben</i>	48
5.2.2	<i>4-Punkt-Biegeversuche an fluorimplantierten Proben</i>	50
5.2.3	<i>Zusammenfassung der 4-Punkt-Biegeversuche</i>	51
5.3	Nanohärtemessung der Randzone	51
6	Zusammenfassung	53
7	Literatur.....	55
	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge.....	56
	Anhang.....	58

1 Einleitung und Stand der Forschung

1.1 Einleitung

TiAl Bauteile basierend auf der intermetallischen TiAl-Phase sind zunehmend in Hochtemperatur-Anwendungen anzutreffen. Einsatzgebiete sind hier unter anderem die Luftfahrttechnologie (Flugtriebwerke), die Automobilindustrie (Turbolader) sowie der Einsatz im Energieerzeugungsbereich (Gasturbinen). Der wesentliche Ansporn für den Hochtemperatureinsatz dieser Legierungen ist es, konventionelle Ni-basierte Legierungen zu ersetzen, welche nahezu das doppelte spezifische Gewicht aufweisen. TiAl-Legierungen besitzen im Hochtemperaturbereich trotz ihrer geringeren Dichte zu den Ni-Basislegierungen vergleichbare mechanische Eigenschaften. Es ist somit eine signifikante Gewichtsreduzierung bei Bauteilen im Hochtemperatureinsatz möglich, die vor allem bei bewegten Bauteilen, wie zum Beispiel mit hoher Drehzahl arbeitende Turbinen, eine deutliche Wirkungsgraderhöhung zur Folge hat.

Der Einsatz der TiAl-Legierungen im Temperaturbereich über 700 °C ist in sauerstoffhaltigen Atmosphären jedoch problematisch, da unter diesen Einsatzbedingungen eine Werkstoffversprödung durch Sauerstoffdiffusion erfolgt. Aus diesem Grund stellen insbesondere thermische Zyklierung sowie die Heißgasoxidation / -korrosion eine große Herausforderung für diese Legierungen dar. Die Versprödung in O₂-haltigen Atmosphären wird bereits durch eine Sauerstoffdiffusion in oberflächennahe Bereiche der Legierung wirksam. Daher zielte das vorliegende Vorhaben ACETAL darauf ab, die Sauerstoffaufnahme durch eine geeignete Modifikation der Werkstoffoberfläche zu verhindern. Dies sollte durch das Aufbringen von aluminiumreicheren Schichten und einer nachgeschalteten Oberflächenbehandlung realisiert werden, bei der Halogene in oberflächennahe Bereiche der Schichten eingebracht werden. Diese Vorgehensweise sollte die Ausbildung einer dichten, stabilen Al₂O₃-Schicht als Diffusionsbarriere ermöglichen, so dass eine Passivierung der Bauteiloberfläche gegeben ist. Die Oxidation der TiAl-Bauteile und die damit verbundene Versprödung sollten dadurch wirkungsvoll unterdrückt werden.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse des Forschungsvorhabens ACETAL. Die Schwerpunkte des Vorhabens bestanden in der Entwicklung geeigneter Beschichtungen über verschiedene Beschichtungstechniken, deren zielgerichtete Optimierung und die Untersuchung des Hochtemperatur-Oxidationsverhaltens mit dessen Einfluss auf die mechanischen Bauteileigenschaften. Durch die gegebene Partnerstruktur aus Forschungsinstituten und beteiligten Industriepartnern konnte der ACETAL-Verbund die gesamte Prozesskette abbilden und bewerten. D. h., es wurden im Verbund alle Prozessschritte untersucht und bewertet, ausgehend von der Legierungs-, Pulver- und Prüfkörperherstellung, über die verschiedenen Beschichtungstechnologien (CVD, PVD, thermisches Spritzen) und Nachbehandlungsschritte zur Halogenierung (Teflon, PI³), bis zur Oxidationsmessung und mechanischen Charakterisierung. Als Substratwerkstoff kam überwiegend die Bauteillegierung Ti-48Al-2Cr-2Nb zum Einsatz (von General Electric entwickelte Legierung, daher im Folgenden auch kurz mit GE-Legierung bezeichnet). Bei den aufgetragenen Beschichtungen handelte es sich um Rein-Aluminium bzw. um höher mit Al legiertes TiAl. In den nachfolgenden Kapiteln sind die Ergebnisse des Vorhabens zusammengefasst.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Eigenschaften von Titanaluminium-Legierungen

Titanaluminium-Legierungen weisen mit einer Dichte von 3,9 - 4,2 g/cm³ nur etwa die Hälfte der spezifischen Dichte im Vergleich zu den typischen Konstruktionswerkstoffen wie Stahl oder Nickellegierungen auf, wobei die Festigkeiten und Elastizitätsmodule bei erhöhten Temperaturen in derselben Größenordnung wie bei Ni-Legierungen liegen [1]. Diese Eigenschaft macht die Ti-Aluminide für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrttechnik interessant, da dort die Bedeutung für Leichtbau und Gewichtsoptimierung besonders groß ist [2].

Abbildung 1 zeigt das binäre Zustandsdiagramm für das System TiAl [3]. Die technisch interessanten Ti-Aluminidlegierungen bewegen sich im Phasengebiet zwischen α_2 (Ti₃Al) und γ (TiAl). Durch den hohen Schmelzpunkt oberhalb von 1400 °C und die guten mechanischen Eigenschaften auch noch bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C wird der Einsatz als Turbinenschaufelwerkstoff möglich. Zu Verbesserung der Basiseigenschaften werden zusätzliche Legierungselemente eingesetzt. Einige typische Legierungszusätze und deren primäre Wirkung in der γ -TiAl-Phase sind in Tabelle 1 angegeben. Die eingesetzten Legierungselemente verringern zum Teil auch die Versprödungsneigung der Basislegierung, die ansonsten durch Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme bereits ab Temperaturen von 700°C erfolgen kann [4].

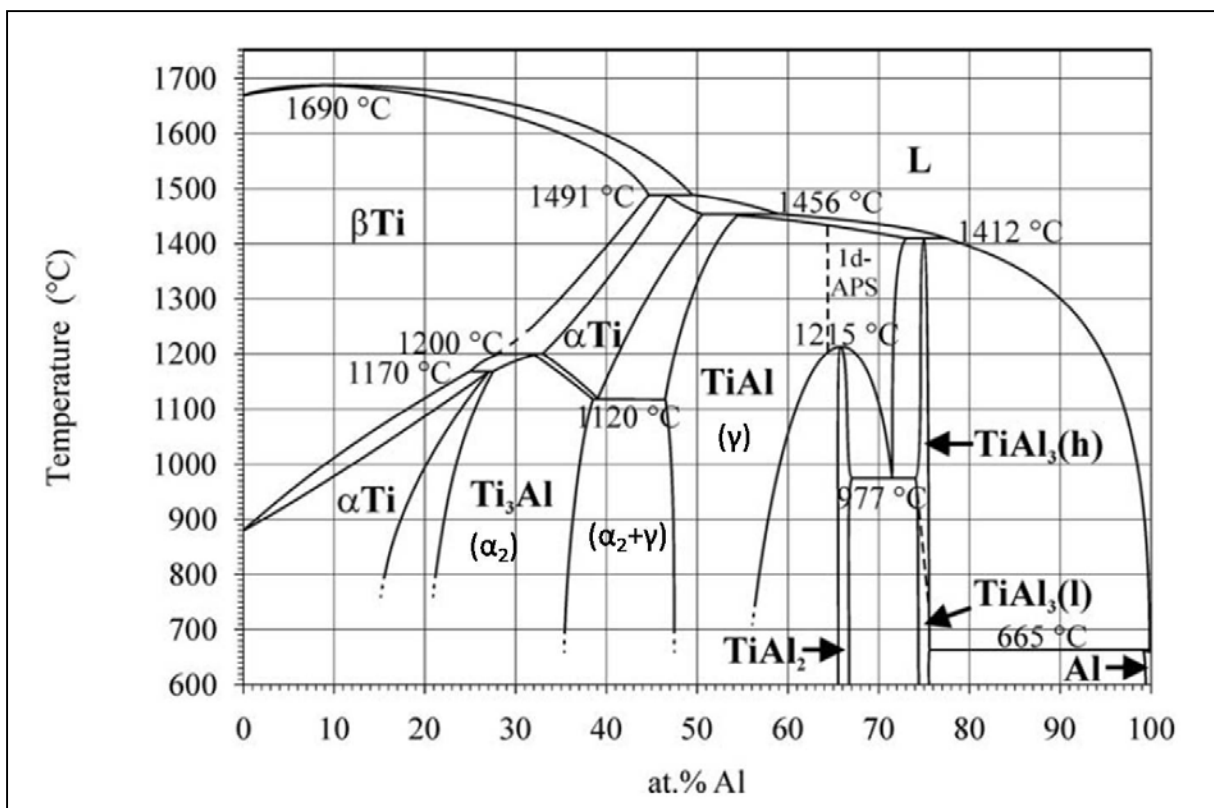


Abbildung 1: Zustandsdiagramm TiAl [3].

Tabelle 1: Einfluss von Legierungselementen auf Eigenschaften von γ -TiAl

Legierungselement	Auswirkung
Al	Niedriger Gehalt: hohe Duktilität Hoher Gehalt: gute Oxidationseigenschaften, da Bildung Al_2O_3
Nb	Gute Oxidationsbeständigkeit
Cr, Mn, V	Verbesserung der Duktilität
W, Mo, Si, C	Verbesserung der Kriechbeständigkeit
B	Feineres Gefüge stabileres Gefüge bei hohen Temperaturen

γ -TiAl und α_2 -Ti₃Al liegen in den technisch genutzten Legierungen nebeneinander vor, wobei sich die Anteile der beiden Phasen durch die Wahl der Legierungselemente beeinflussen lassen. Die beiden Phasen entstehen durch die Legierung des Titan mit Aluminium im Bereich von 35 bis 50 At.-% Al. α_2 -Ti₃Al hat eine hexagonale Struktur, γ -TiAl ist tetragonal verzerrt und flächenzentriert. Daneben können sich auch TiAl₂- und TiAl₃-Phasen ausbilden. Diese sind jedoch sehr spröde und daher als Konstruktionswerkstoff nicht einsetzbar. Die Einstellung der Phasenanteile und Gefüge ist für die mechanischen Eigenschaften wesentlich. Tabelle 2 vergleicht einige Eigenschaften der α_2 -Ti₃Al-, γ -TiAl- und TiAl₃-Phasen. In Bezug auf die Oxidschichtbildung wäre eine TiAl₃-Phase wünschenswert, da diese eine reine Al₂O₃-Schicht ausbilden kann. Wie bereits erwähnt, sind deren mechanischen Eigenschaften jedoch nicht für die betrachteten Anwendungen geeignet. Für die Einsatzbereiche als Turbinenwerkstoff bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C sind daher γ -Titanaluminide besser geeignet, da diese unter oxidierenden Bedingungen zumindest vorwiegend Aluminiumoxid ausbildet, während bei der Ti₃Al-Phase Mischoxide mit hohem TiO₂-Anteil entstehen, die keine Barrierewirkung gegen die Sauerstoffdiffusion entfalten.

Tabelle 2: Typische Eigenschaften von TiAl Phasen und bevorzugte Oxidbildung [5]

	α_2 -Ti ₃ Al	γ -TiAl	TiAl ₃
Gitter	hexagonal	tetragonal	tetragonal
Dichte [g/cm ³]	4,1 – 4,7	3,7 – 3,9	3,3
Zugfestigkeit (bei Raumtemperatur) [N/mm ²]	800 - 1140	450 - 800	-
Elastizitätsmodul (bei Raumtemperatur) [kN/mm ²]	100 - 145	160 - 180	~ 216
Oxidschichtbildung	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ Mischschicht	vorwiegend Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃

Neben den vorhandenen Phasenanteilen ist das sich ausbildende Gefüge maßgebend für die mechanischen Eigenschaften der Legierungen. Grundsätzlich können lamellare, globulare und bimodale Mikrostrukturen unterschieden werden. Die Entstehung einer lamellaren Gefügestruktur mit wechselnden Phasen erfolgt durch einfaches Abkühlen. Ein globularer

Aufbau kann durch Rekristallisationsprozesse eingestellt werden. Über die Einstellung der Phasenanteile und der Gefüge mit feiner oder grober Ausprägung können die mechanischen Eigenschaften der Legierungen in einem weiten Bereich beeinflusst werden [1].

1.2.2 Oxidation

Durch die Einlagerung von Sauerstoffatomen in das Kristallgitter der Titanaluminide werden Gitterspannungen hervorgerufen, die zu einer Aufhärtung und Versprödung führen. Die negativen Auswirkungen auf die Bauteileigenschaften sind bereits gegeben, wenn sich die Sauerstoffdiffusion auf die Randzone der Bauteile beschränkt. Die Bruchdehnung sinkt auf 50 bis 60 Prozent des ursprünglichen Wertes ab, da in den versprödeten Bereichen Mikrorisse entstehen, die sich bei Belastung nach innen fortsetzen den Bruch einleiten.

Die Feststofflöslichkeit von Sauerstoff in den Ti-Aluminiden ist phasenabhängig. In γ -TiAl kann sich nur etwa 2 % O_2 einlagern, während die Ti_3Al -Phase bis zu 20 Prozent Sauerstoff aufnehmen kann [6,7]. In Abbildung 2 ist schematisch dargestellt, welche Oxide bei Vorliegen der unterschiedlichen TiAl-Phasen gebildet werden. Eine reine Al_2O_3 -Oxidschicht ist nur für die technisch nicht relevante aluminiumreiche $TiAl_3$ -Phase zu erwarten. Da sich bei Vorhandensein von TiO_2 in den Randschichten keine ausreichende Barrierewirkung gegenüber O_2 -Diffusion einstellt, sind Beschichtungen derzeit die einzige Alternative, um Bauteile bei hohen Temperaturen und O_2 -haltigen Atmosphären wirkungsvoll zu schützen. Das Oxidationsverhältnis kann deutlich verbessert werden durch höheren Aluminium-Gehalt. Durch Zulegieren von weiteren Elementen (Nb [9], Zr [10], Cr, Si, Mo [11], Y [12]) können ebenfalls weitere positive Effekte erzielt werden. Durch Oberflächenmodifizierung mittels Halogeniden findet unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen [13] eine bevorzugte Bildung von Aluminiumoxid statt (Halogen-Effekt) [14, 15].

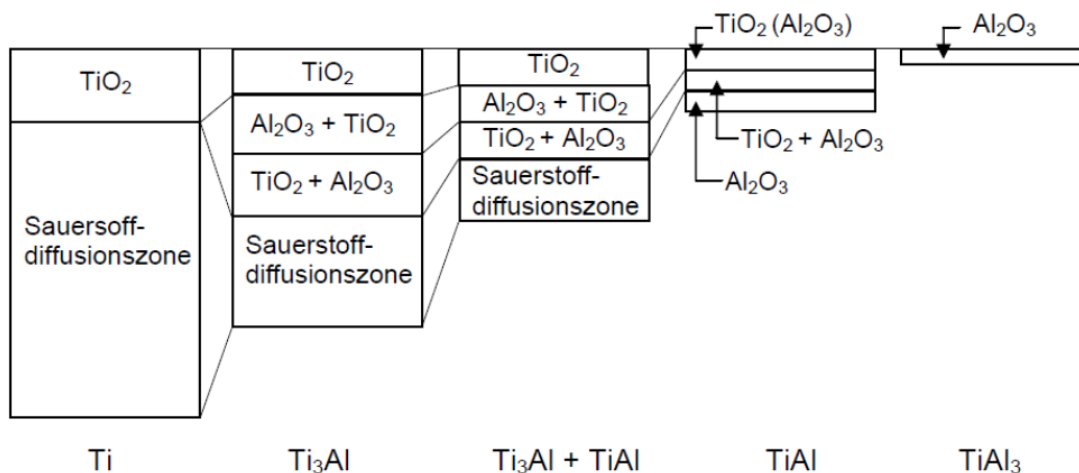


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Ausbildung von Oxidschichten auf Titan und Titanaluminid-Phasen und der Ausprägung der damit verbundenen Sauerstoffdiffusionszone [8].

2 Charakterisierung der Substratwerkstoffe

2.1 Verdichtung durch Heiss-isostatisches Pressen (HIP)

Es standen 26 durch Schleuderguss hergestellte Ingots mit der nominalen GE-Zusammensetzung (Ti-48Al-2Cr-2Nb At.%) zur Verfügung (siehe Abbildung 3). Diese wurden zur Einstellung homogener Bedingungen 4 h durch heiss-isostatisches Pressen bei 1200 °C und 2000 bar verdichtet. Die Gefüge und die Zusammensetzung der Probenmaterialien wurden in unterschiedlichen Behandlungszuständen charakterisiert.



Abbildung 3: Ingots im Gusszustand

2.1.1 Gefüge im HIP-Zustand

Für die Gefügeuntersuchungen wurde ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt. Mit EDX-Analysen wurden die chemische Zusammensetzung und die Homogenität bestimmt. Das Gefüge im HIP-Zustand wird in Abbildung 4 gezeigt. Es besteht vorwiegend aus der Gamma-Phase und einer sich hell darstellenden „Partikel“-Phase. Viele Körner weisen Zwillinge auf. Es wird angenommen, dass es sich dabei um Rekristallisationszwillinge handelt. Die hellen Partikel weisen offensichtlich zwei leicht unterschiedliche Tönungen auf. Die Zusammensetzung der etwas dunkleren Phase wurde zu Ti-37.0Al-1.8Nb-2.3Cr bestimmt. Obwohl keine kristallographischen Daten ermittelt wurden, lässt sich schließen, dass es sich sehr wahrscheinlich um die α_2 -Phase handelt. Die Zusammensetzung der helleren Phase beträgt Ti-36.7Al-2.3Nb-8.2Cr. Der hohe Cr-Gehalt legt nahe, dass es sich hierbei um die β - oder die B2-Phase handelt, die sich in Dendritenkernen bildet. Aus den Beobachtungen lässt sich schließen, dass ein near-gamma-Gefüge mit je einem kleinen Volumenanteil der α_2 - und β /B2-Phase vorliegt.

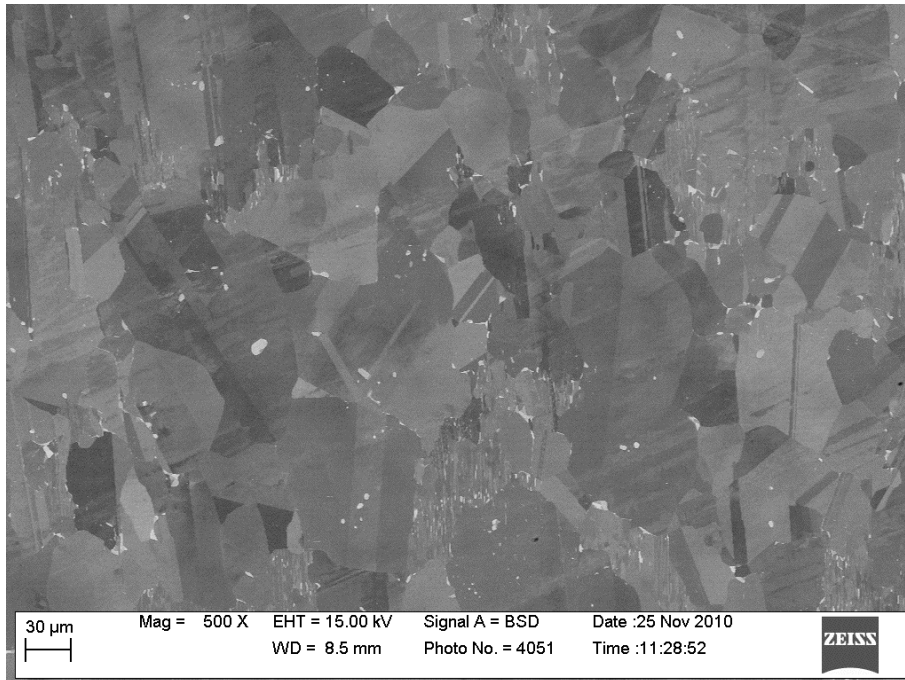


Abbildung 4: REM-Aufnahme des Gefüges im HIP-Zustand bei hoher Vergrößerung. Die Aufnahme zeigt das Vorliegen von Zwillingen und hellen, partikelförmigen Bestandteilen.

Da die mechanischen Eigenschaften von TiAl-Legierungen sehr stark von der Zusammensetzung und dem Gefüge abhängen, wurde mittels EDX-Untersuchungen untersucht, ob die Zusammensetzung der Nominalzusammensetzung entspricht.

Die EDX-Messungen wurden an Schnittflächen durchgeführt, die aus je zwei Hälften dreier Zugproben präpariert wurden (Abbildung 5). Es zeigte sich, dass zwar keine Makroseigerung der Legierungselemente auftritt, die Zusammensetzung jedoch lokal begrenzt stark von der Nominalzusammensetzung abweichen kann. Die mittlere Zusammensetzung wurde bestimmt zu Ti-47.7Al-1.8Cr-2.0Nb. Diese Werte liegen relativ nahe an der Sollzusammensetzung und sind in guter Übereinstimmung mit vergleichend durchgeführten RFA-Analysen.

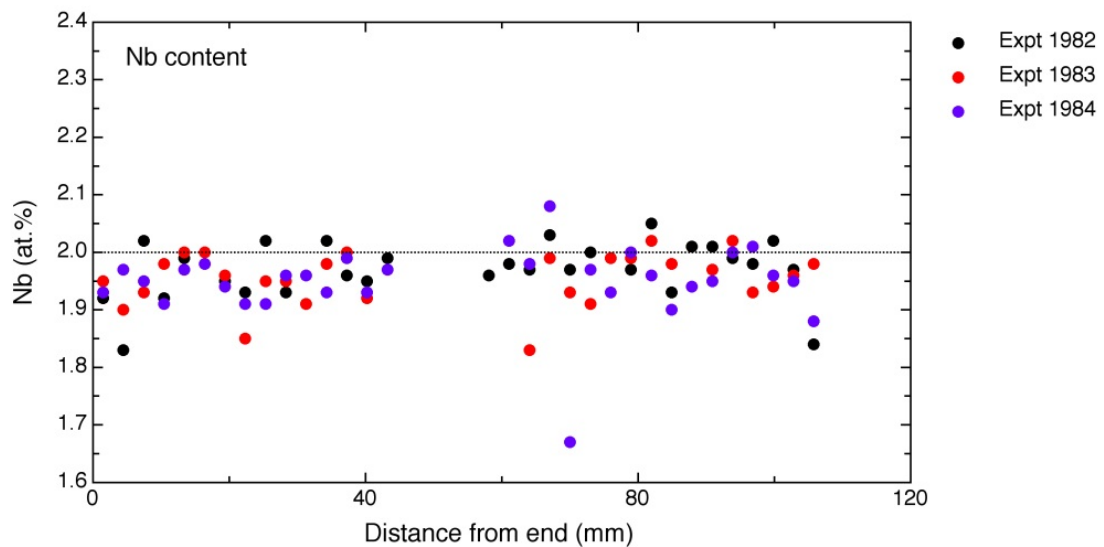
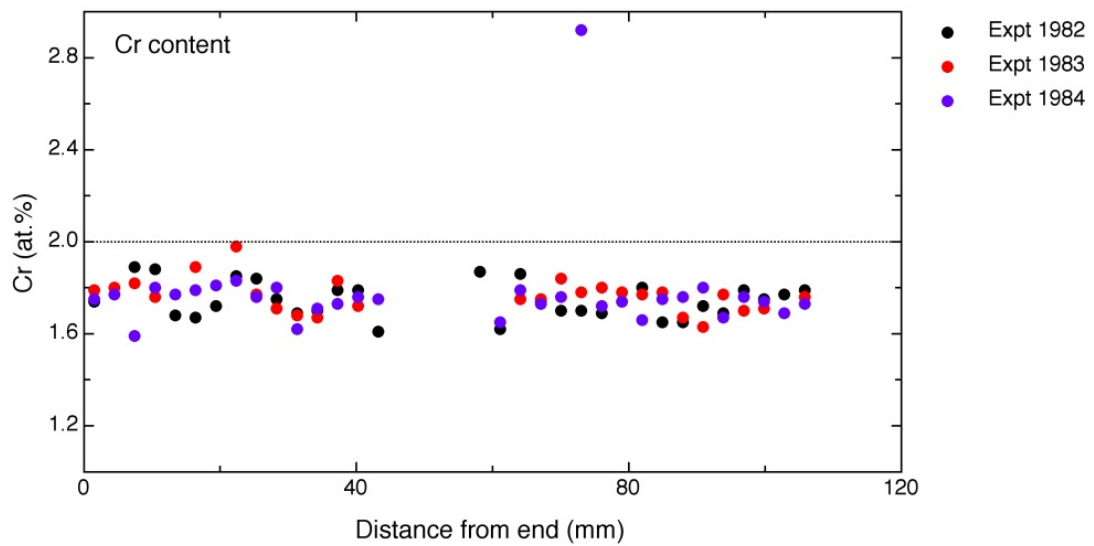
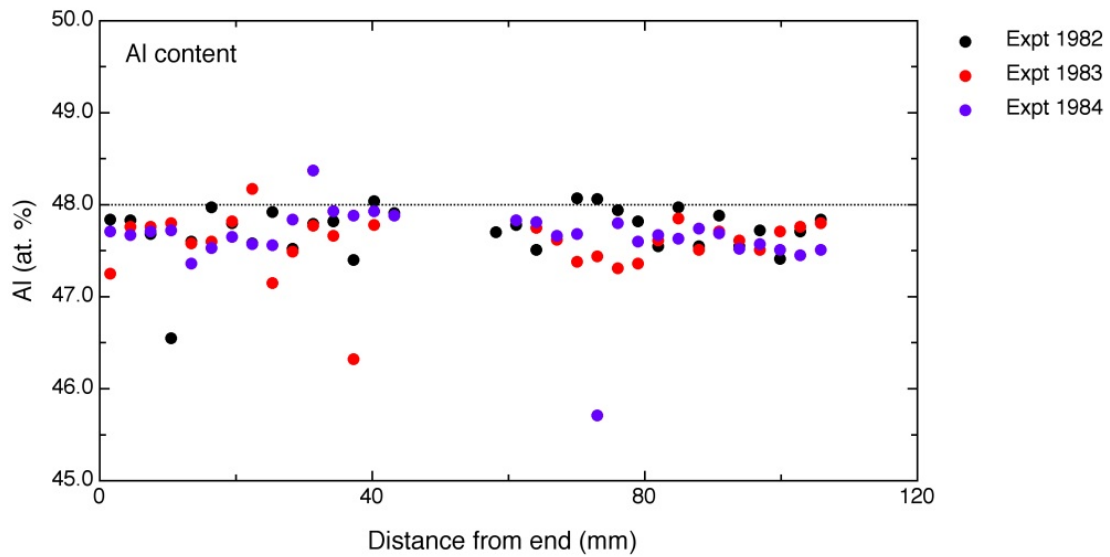


Abbildung 5: Konzentrationsverlauf der Elemente Al, Nb und Cr entlang der Probenachse von Zugproben mit 7 mm Durchmesser (In den Konzentrationsprofilen sind Lücken entstanden, da die Bruchflächen beider Probenhälften abgetrennt wurden. Die jeweilige nominale Konzentration (Ti-48Al-2Cr-2Nb) der „GE-Legierung“ ist als Linie eingezeichnet).

Mittels Gasverdüsung wurden Legierungspulver als Ausgangsmaterialien für die Beschichtungen mittels thermischer Spritzverfahren hergestellt. Es wurden zwei Legierungen als Beschichtungsmaterialien definiert, wobei angestrebt wurde, dass diese einphasig sind und lediglich die Gamma-Phase (TiAl) enthalten. Zur Durchführung wurden je vier Ingots der Legierungen Ti-51Al-2Cr-2Nb und Ti-54Al-2Cr-2Nb gekauft und daraus Elektroden durch mechanische Bearbeitung für den Gasverdüsungsprozess gefertigt. Aus den Elektroden wurden mittels des EIGA-Verfahrens (Electrode Induction melting Gas Atomization) Legierungspulver hergestellt. Als Verdüsungsgas wurde Argon verwendet. Aus dem erhaltenen Pulver wurden die Fraktionen 0 - 45 μm , 45 - 63 μm und 63 - 90 μm vom restlichen Material abgetrennt. In Tabelle 3 werden die hergestellten Pulvermengen für die einzelnen Fraktionen aufgeführt.

Tabelle 3: Masse (in kg) der einzelnen Pulverfraktionen.

Legierung (At.-%)	0 – 45 μm	45 – 63 μm	63 – 90 μm
Ti-51Al-2Cr-2Nb	2.313	0.918	1.580
	2.644	1.155	-
Ti-54Al-2Cr-2Nb	2.371	1.050	1.346
	2.412	1.118	-

2.1.2 Bearbeitbarkeit des Werkstoffs und Temperatureinfluss der Bearbeitung

Sobald sich für einen Werkstoff aufgrund seiner besonderen Eigenschaften ein breites Anwendungsgebiet erschließt, muss dieser auch wirtschaftlich bearbeitet werden können. Diesbezüglich wurden Grundlagenuntersuchungen für die effiziente Bearbeitung von Ti48Al2Cr2Nb durchgeführt.

Der für die Berechnung der wirkenden Schnittkräfte bei der Zerspanung wichtigste Kennwert $k_{c1.1}$, die spezifische Schnittkraft, wurde für den Werkstoff Ti48Al2Cr2Nb bestimmt. Aufgrund der schlechten Zerspanbarkeit musste die Schnittgeschwindigkeit entgegen den Vorgaben von 100m/min auf 25m/min reduziert werden. Die Versuche wurden in der Randzone/Gusshaut und im überdrehten Material gefahren. Die zur Kalkulation verwendeten Werte setzten sich aus Mittelwert und Standardabweichung zusammen. Einen Überblick über die gemessenen Kräfte zeigt Abbildung 6. Der Kurvenverlauf ist in doppelt logarithmischer Darstellung in Abbildung 7 für den Bereich Randzone/Gusshaut und Grundmaterial dargestellt. Es zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen Randzone und überdrehtem Material.

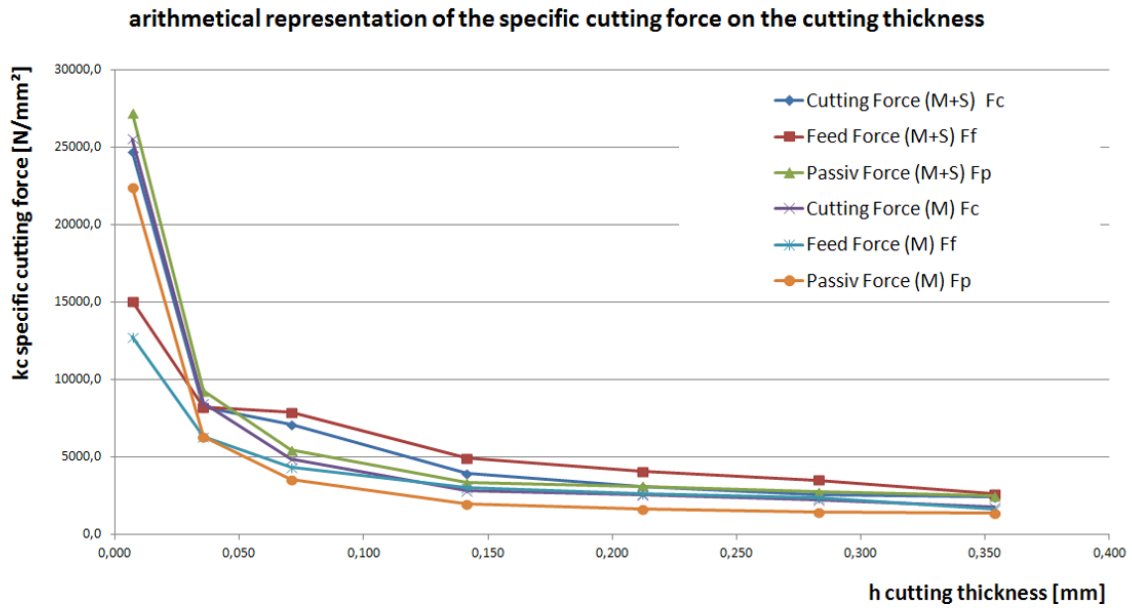


Abbildung 6: Kraftverläufe zur Bestimmung der spezifischen Schnittkräfte $v_c=25/\text{min}$

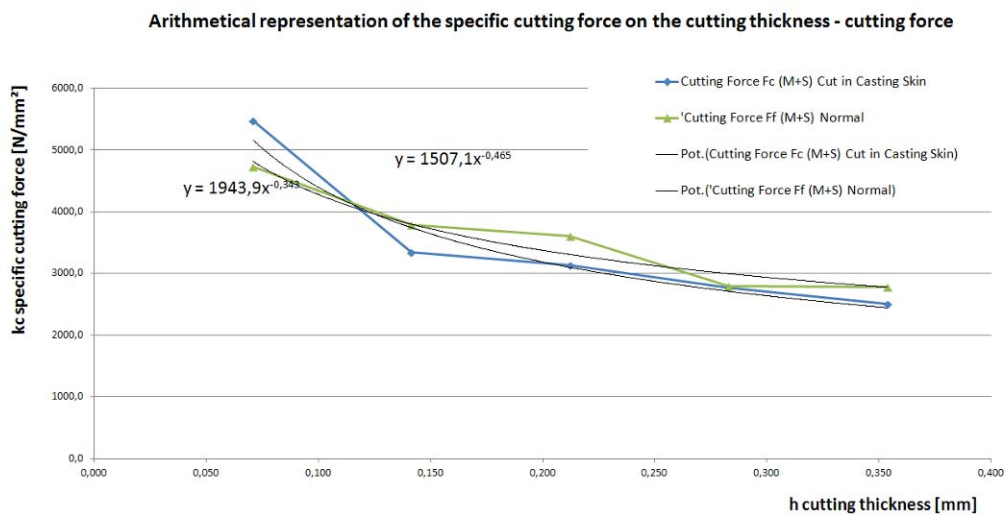


Abbildung 7: Kurvenverlauf $k_c - h$ bei $v_c=25\text{m}/\text{min}$

Tabelle 4: Versuchsergebnisse und Überblick $k_{c1.1}$ Werte

	Material	$k_{c1.1}$ [N/mm ²]	m_c [-]
$v_c=100\text{m}/\text{min}$	C45	1680	0,26
$v_c=100\text{m}/\text{min}$	42CrMo4	2500	0,26
$v_c=100\text{m}/\text{min}$	Ti1	1370	0,21
$v_c=100\text{m}/\text{min}$	GGG80	1132	0,40
$v_c=25\text{m}/\text{min}$	Ti48Al2Cr2Nb	1507	0,46

Der Faktor m_c , der dem Wert der Steigung der Geraden in der doppelt logarithmischen Darstellung entspricht ist, ist mit 0,46 höher als bei GGG80. Beim Einsatz von modernen

Schneidstoffen, wie whiskerverstärkter Schneidkeramik, die eine hohe Zerspanungsleistung besitzen, trat durch die hohe Umformbarkeit in der primären Scherzone ein glühendes Abfließen des Spans auf (siehe Abbildung 8). Aufgrund der hohen Affinität des Materials zu Sauerstoff bei hohen Temperaturen wurde untersucht welche Temperaturen sich bei der Bearbeitung einstellen und ob es Auswirkungen auf das Material durch die Bearbeitung gibt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem IMPAC IGAR12-LO 2-Kanal Quotientenpyrometer.

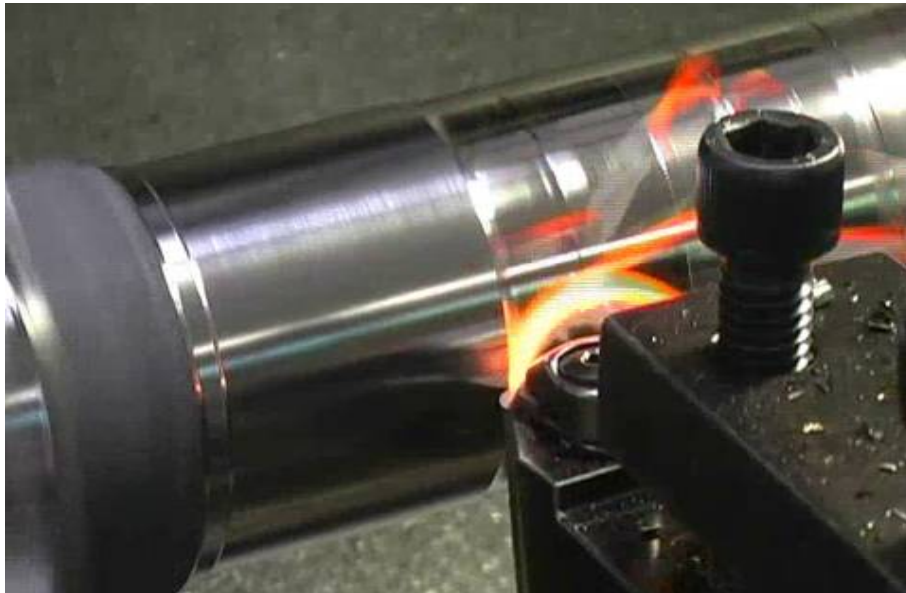


Abbildung 8: Zerspanung von Ti48Al2Cr2Nb mit whiskerverstärkter Schneidkeramik in Form von RNGN Platten und folgenden Schnittparametern: $v_c=100\text{m/min}$ $f=0,2\text{mm/U}$ $a_p=0,7\text{mm}$ kein Kühlschmiermitteleinsatz

Die Temperaturmessung zeigt selbst bei vergleichsweise moderaten Schnittparametern hohe Temperaturen, wie in Abbildung 9 abgebildet.

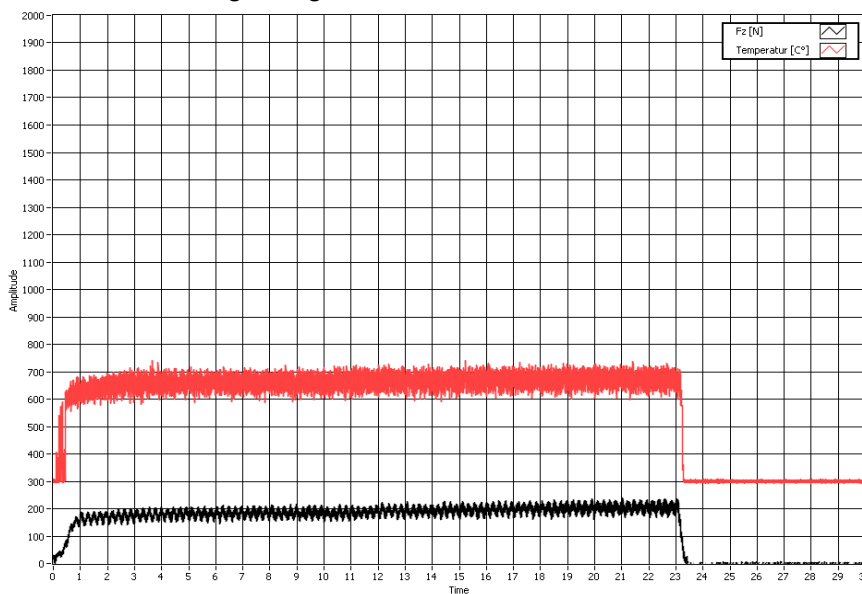


Abbildung 9: Temperaturmessung mittels 2-Kanal Pyrometer

Auswirkungen der Temperatur auf die Oberflächenrandzone können nicht ausgeschlossen werden. Nachdem alle Proben im Anschluss poliert wurden und die Ergebnisse der Prüfungen keine Auffälligkeiten angezeigt haben, ist davon auszugehen, dass die Bearbeitung ohne signifikanten Einfluss ist. Werden für die industrielle Fertigung Prozesse entwickelt, die noch höhere Kräfte und Temperaturen bedingen sind Untersuchungen in diese Richtung angebracht.

Durch die hohen Temperaturen bei der Zerspanung wird eine Oxidation mit einhergehender Versprödung erwartet. Ein nachträgliches Schleifen/Polieren trägt die Oxidschicht ab und erklärt, warum nach die Prüfungen der nachbearbeiteten Proben keine Auffälligkeiten zeigen.

2.1.3 Mechanische Oberflächenmodifikation des Substrats

Rissbildung in Bauteilen und insbesondere bei Titanwerkstoffen ist von besonderer Bedeutung. Verstärkt wird die Bedeutung bei dynamisch hochbelasteten Bauteilen wie in Triebwerken. Aufnahmen mit Mikrorissen nach dem Erodieren, wie jene in Abbildung 10 dargestellt, führten zur Überlegung des Oberflächenverdichtens des Werkstoffes. Dazu wurde ein Werkzeug, wie in Abbildung 11 dargestellt, entwickelt und getestet mit dem Ziel Druckspannung in den Werkstoff einzubringen und Risse zu schließen.

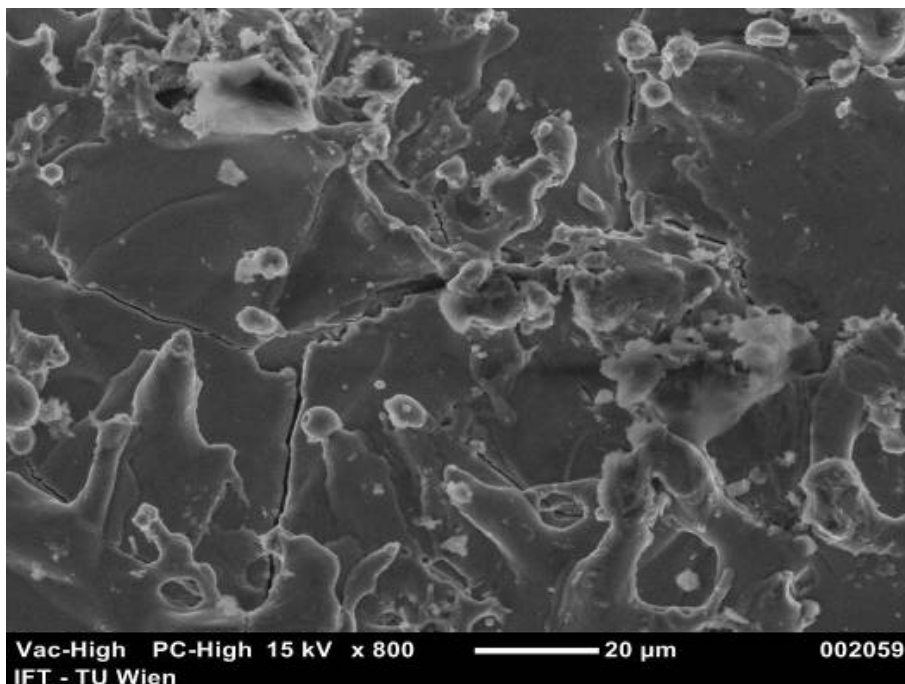


Abbildung 10: REM-Aufnahme der Oberflächenstruktur einer Ti48Al2Cr2Nb Probe nach dem Erodieren

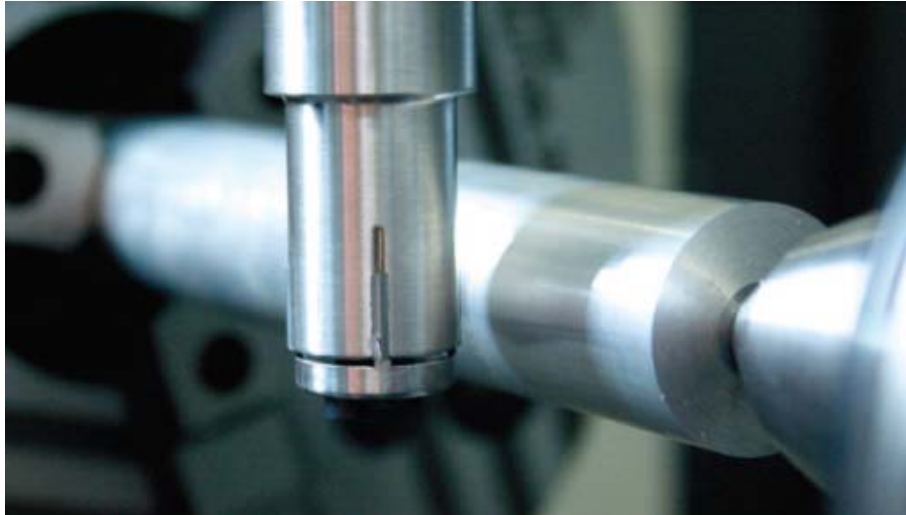


Abbildung 11: Werkzeug und Werkstück vor der Bearbeitung

Vor der Behandlung wurden die Werkstücke mit definierten Parametersätzen bearbeitet und so gleiche Ausgangsbedingungen geschaffen. Abbildung 12 zeigt die geschliffene Probe mit den Eindrücken der Mikrohärtemessung. Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen den unterschiedlichen Härteverlauf vor und nach der Bearbeitung. Es zeigt sich eine Steigerung von 420 auf 580 bei HV_{0,03}.

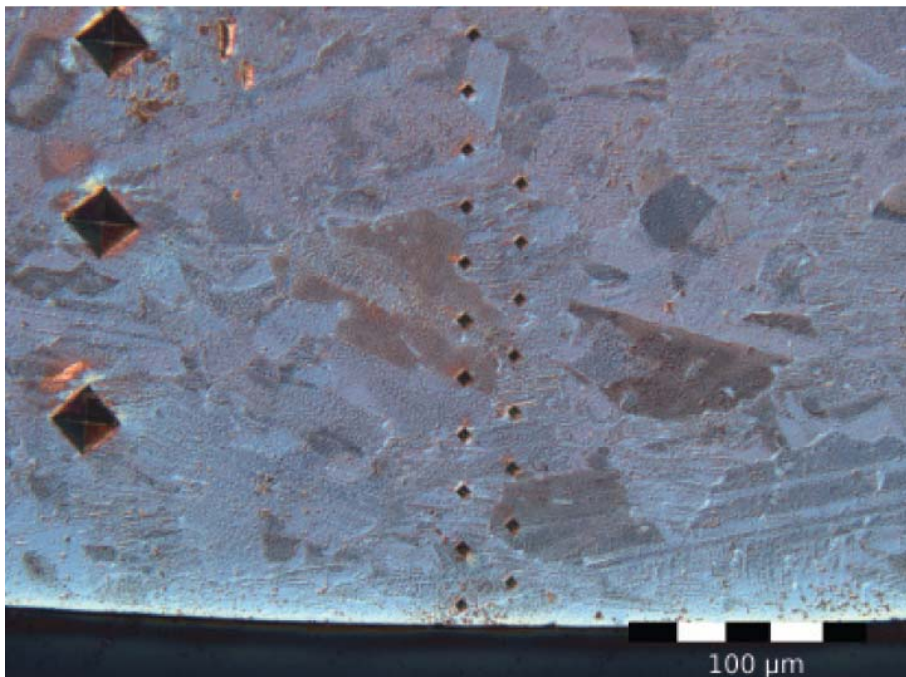


Abbildung 12: Prüfeindrücke der eingebetteten und geschliffenen Ti₄₈Al₂Cr₂Nb Probe

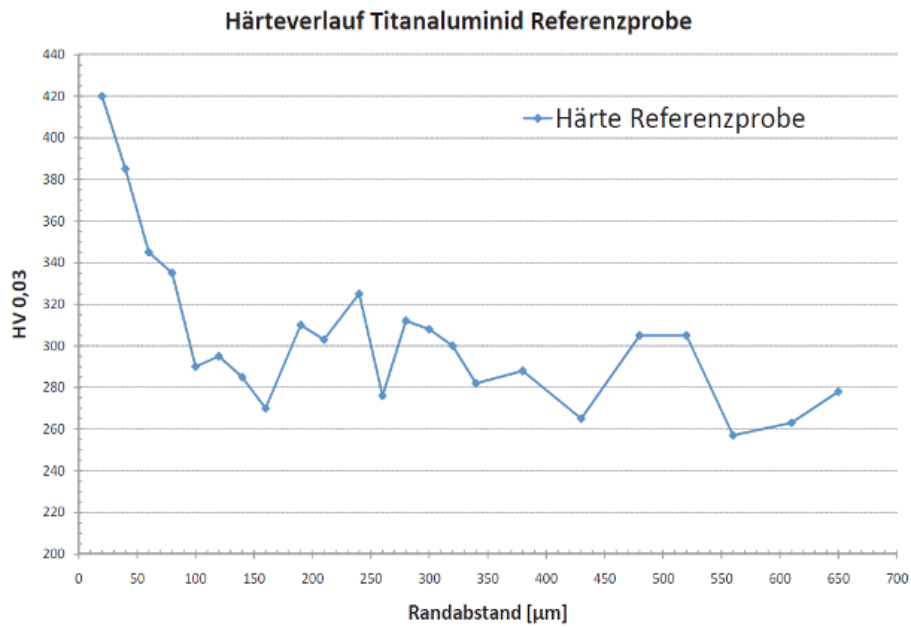


Abbildung 13: Härteverlauf Referenzprobe

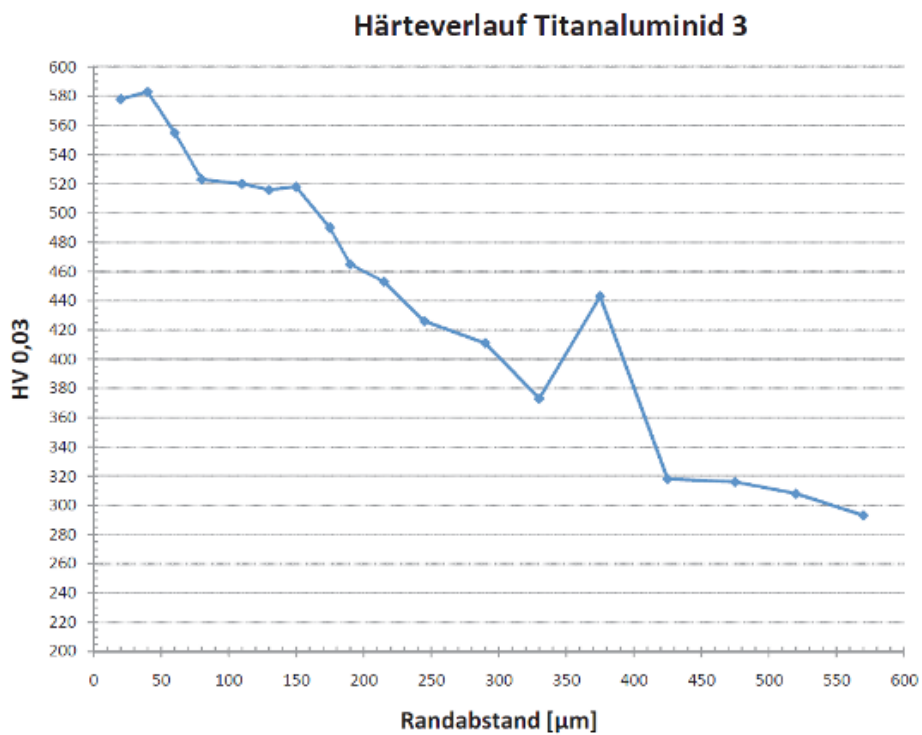


Abbildung 14: Härteverlauf oberflächenverdichtete Proben.

3 Beschichtungsentwicklung

Folgende Beschichtungen wurden untersucht und in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben.

- PVD Beschichtung von TNBV2B-Legierungen
- PVD Beschichtung von GE4822-Legierungen
- CVD Beschichtung von Ti-48Al-2Cr-2Nb
- Thermisches Spritzen von Ti-51Al-2Cr-2Nb auf GE4822-Legierungen
- Thermisches Spritzen von Ti-54Al-2Cr-2Nb auf GE4822-Legierungen

3.1 PVD Beschichtung von TNBV2B-Legierungen

Die Beschichtungsversuche fanden zum einen mit senkrechter Ausrichtung des Targets statt (siehe Abbildung 15). Zum anderen wurde ein sog. 2-Target Prozess verwendet, welcher weiter unten, im Anschluss an o.g. Prozess, ebenfalls beschrieben wird.



Abbildung 15: PVD-Abscheidung aus einem senkrecht aufgestellten Target

In Tabelle 5 sind die experimentellen Bedingungen bei senkrechter Ausrichtung des Targets dokumentiert. Die Probenbeschichtung wurde über 30 min auf einer Fläche von 30x12 mm² mit einer anliegenden negativen Bias-Spannung von -80V durchgeführt. Die Argonflussrate betrug 32 cm³/min. Die Beschichtungsanlage wurden vor der PVD Abscheidung bis zum Druck von 10⁻⁴ Pa evakuiert. Abbildung 16 zeigt die beschichteten Substrate, wie sie in Tabelle 5 aufgeführt sind.

Tabelle 5: Experimentelle Bedingungen mit senkrechter Ausrichtung des Targets.

Versuch	Substrat	Target	P (W)	p (Pa)	Dicke (μm)	Wachstumsrate ($\text{\AA}/\text{min.}$)
10007_1	TNBV2B (Ti-44.5Al-8Nb-0.2C)	Ti-50Al	100	0.00012	0.5	167
10007_2			400	0.00012	2.2	733
10007_3			700	0.00012	4.0	1333
10009_1		Ti-48Al-4Cr	300		1.7	567
10009_2			500		3.0	1000
10009_3			700		3.8	1270

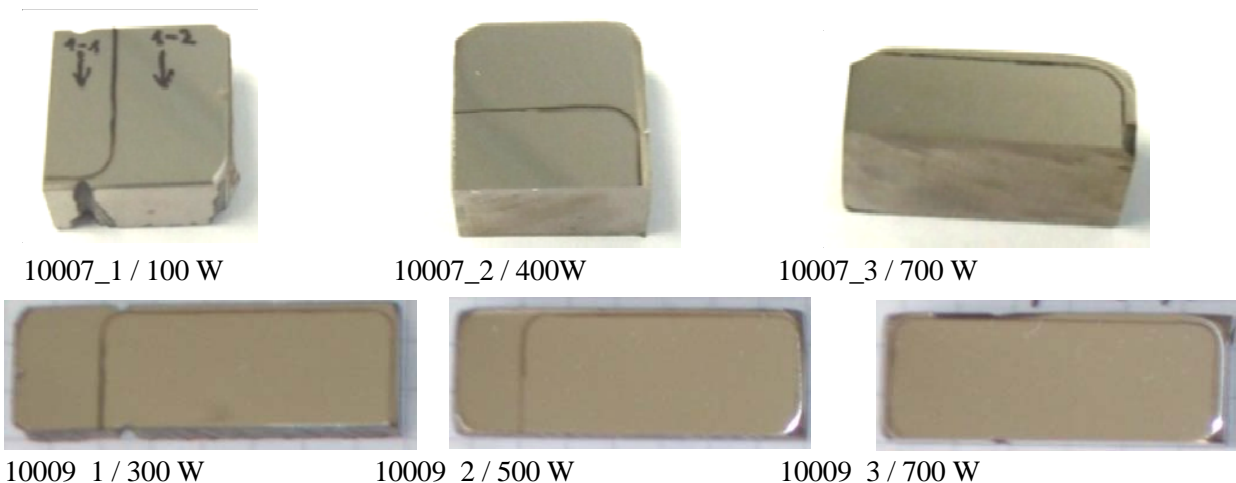


Abbildung 16: 6 Substrate (Ti-44.5Al-8Nb-0.2C), wie sie in Tabelle 1 dargestellt sind, vor der Beschichtung. Proben: 10007_1, 10007_2 und 10007_3 repräsentieren die übrigen in den PVD Versuchen verwendeten Proben.

Die chemischen Zusammensetzungen der PVD-Schichten wurden mittels REM/EDX und ESMA ermittelt und sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Analyse der Zusammensetzung (in At.%) der verschiedenen Beschichtungen mittels REM/EDX und Elektronenstrahlmikroanalyse

Element	10007_1*		10007_2		10007_3	
	SEM/EDX	ESMA	SEM/EDX	ESMA	SEM/EDX	ESMA
Ti	47.2 ± 1.9	42.3 ± 0.3	47.3 ± 1.9	43.2 ± 0.5	48.6 ± 2	43.3 ± 0.3
Al	47 ± 1.7	51.9 ± 0.4	52.7 ± 1.9	53 ± 0.5	51.4 ± 2	52.5 ± 0.4
Nb	1.9 ± 0.4	1.5 ± 0.05	--	--	--	--
O	2.9 ± 2.3	4.4 ± 0.2	--	3.8 ± 0.2	--	4.2 ± 0.5

* Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls ($\approx 2\mu\text{m}$) ist größer als die Schichtdicke der Probe 10007_1 ($0,5\ \mu\text{m}$), weshalb in die angegebene Zusammensetzung der Schichten auch die Zusammensetzung des Substrates mit einfließt.

Der Aluminiumanteil in der Probe 10007_1 47 ± 1.7 (At.%) (SEM / EDX Analyse) und 51.9 ± 0.4 (At.%) (ESMA Analyse) ist gänzlich identisch bei den jeweils übrigen Proben, wie mittels REM/EDX und ESMA untersucht. Der Titananteil ändert sich unter Anwesenheit von Sauerstoff, welcher mit REM/EDX nicht (oder nur mit großem Fehler) nachgewiesen werden kann. Röntgenbeugung in Parallelstrahlgeometrie zeigt, dass die Beschichtungen röntgenamorphe Anteile enthalten. Die Kristallinität kann durch eine Wärmebehandlung erhöht werden, wie nachfolgend dargestellt (Abbildung 17, Abbildung 18, Abbildung 19).

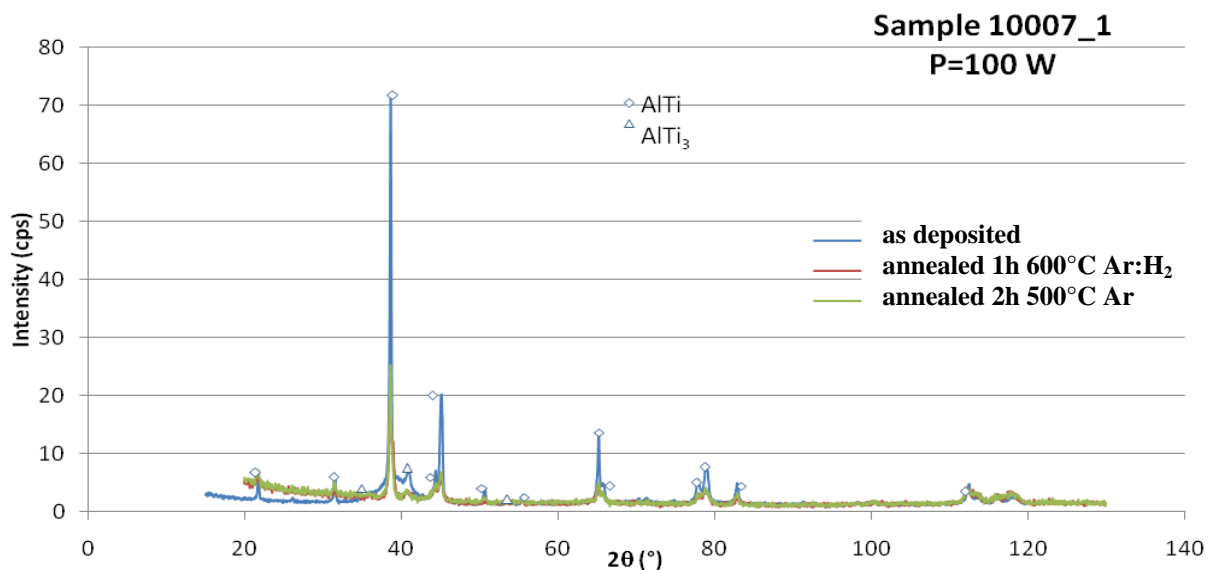


Abbildung 17: XRD Analyse der Beschichtungen (Probe 10007_1) des Al:Ti Targets, vor und nach der Wärmebehandlung.

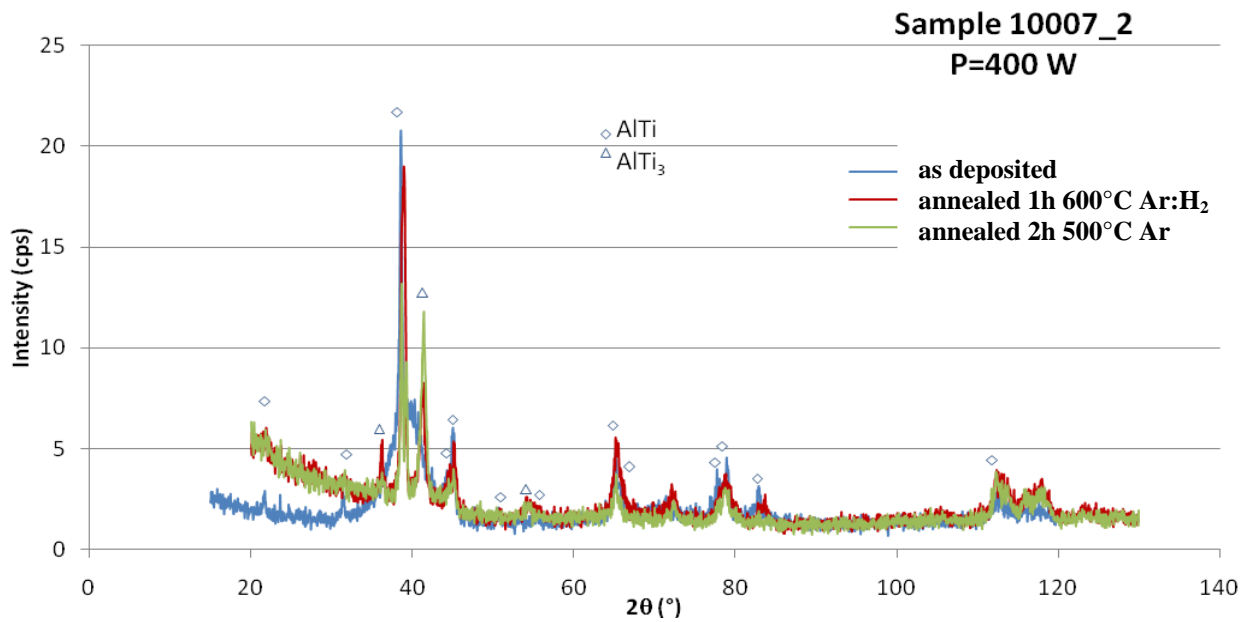


Abbildung 18: XRD Analyse der Beschichtungen (Probe 10007_2) des Al:Ti Targets, vor und nach der Wärmebehandlung.

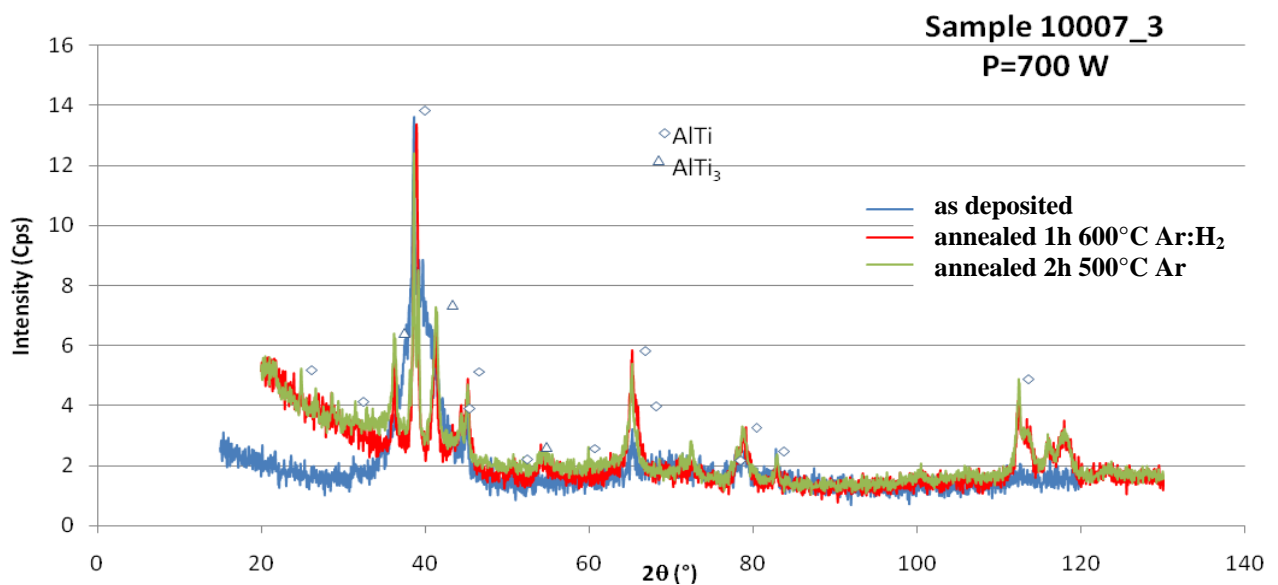


Abbildung 19: XRD Analyse der Beschichtungen (Probe 10007_3) des Al:Ti Targets, vor und nach der Wärmebehandlung.

Mittels GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) wurden die Dicke und Zusammensetzung der verschiedenen Bereiche an den drei Proben 10009_1 bis 10009_3 analysiert. Zusammenfassend lassen sich fünf Bereiche definieren. Deren jeweilige Zusammensetzung und Dicke ist in Tabelle 5 dargestellt

Tabelle 7: Dicke und Zusammensetzung der verschiedenen Bereiche mittels GDOES analysiert. a: ursprüngliches Oxid, b: "reine" Beschichtung, c: Beschichtung mit Nb-Diffusion ausgehend vom Substrat, d: Grenzfläche (mit größeren Abweichungen der Zusammensetzung), e: Teil des analysierten Substrates

Bereich	10009_1 (300 W)		10009_2 (500 W)		10009_3 (700 W)	
	Dicke (µm)	Zusammensetzung (At.%)	Dicke (µm)	Zusammensetzung (At.%)	Dicke (µm)	Zusammensetzung (At.%)
a	0.02	Al: 46.9 ± 0.3 Ti: 29.2 ± 3 Cr: 2.7 ± 0.6 O: 21.2 ± 3.5	0.02	Al:45.4±0.7 Ti:28.2±5.2 Cr:2.5 ± 0.7 O:23.9± 6.3	0.01	Al:46.1±0.3 Ti: 30.8 ± 5 Cr:2.6 ± 0.8 O:20.5 ±5.5
b	1.31	Al: 47 ± 0.5 Ti: 43.5 ± 0.6 Cr: 5.6 ± 0.2 O: 3.9 ± 1.3	2.17	Al:47.5±0.7 Ti:44.6±0.6 Cr:5.3 ± 0.1 O: 2.6 ± 1.4	2.73	Al:47.6±0.4 Ti:45.5±0.4 Cr:5.2 ± 0.1 O: 1.7 ± 0.8
c	0.32	Al: 47.5 ± 0.1 Ti: 44.3 ± 0.1 Cr: 6 ± 0.05 Nb: 0.5 ± 0.3 O: 1.7 ± 0.3	0.7	Al: 48 ± 0.2 Ti:45.4±0.1 Cr:5.1 ± 0.2 Nb:0.6± 0.3 O: 0.9 ± 0.2	0.9	Al:46.5±0.5 Ti: 47 ± 0.4 Cr:5.1 ± 0.1 Nb:0.6± 0.4 O: 0.8 ± 0.2
d	0.21	Al: 44.6 ± 1.2 Ti: 46.3 ± 1 Cr: 2.4 ± 1.7 Nb: 5.4 ± 2.3 O: 1.3 ± 0.4	0.18	Al:45.3±1.1 Ti:46.4±0.4 Cr:2.4 ± 1.4 Nb:5.1± 2.3 O: 0.9 ± 0.2	0.3	Al:44.7±0.7 Ti:46.7±0.2 Cr:1.8 ± 1.4 Nb: 6 ± 2.3 O: 0.8 ± 0.3
e	7.8	Al: 43.6 ± 0.2 Ti: 47.8 ± 0.1 Nb: 8.5 ±0.03 O: 0.14 ± 0.1	6.0	Al: 44 ± 0.1 Ti:47.3±0.1 Nb:8.7±0.03	4.7	Al: 44 ± 0.1 Ti:47.2±0.1 Nb:8.8±0.2

Als wichtigste Verunreinigung in den hergestellten Schichten kann der relativ hohe Anteil von Sauerstoff mit ca. 2 At.-% ausgemacht werden. Diese hohe Sauerstoffkonzentration in den Schichten ist auf eine hohe Affinität der in den Schichten vorhandenen Elemente zu Sauerstoff zurückzuführen, die wiederum erklärt, warum die Korrosion während einer thermischen Behandlung auch unter reduzierender Atmosphäre so schnell ist. Die Probe 10009_3 wurde 6h bei 650 °C in der Ar:H₂ Atmosphäre wärmebehandelt. Nach dieser thermischen Behandlung

konnte mittels GDOES eine ca. 1µm dicke Oxidschicht beobachtet werden. Dies entspricht einer Erhöhung der Schichtdicke um den Faktor > 50 im Vergleich zur ursprünglichen Oxidschicht, welche ca. 18 nm betrug (ebenfalls per GDOES gemessen). Die Wärmebehandlung, welche an Umgebungsluft durchgeführt wurde, resultiert in einer Wachstumsrate des Oxides von etwa 0,15 µm/h. Die Wärmebehandlung führt zu einer erhöhten Diffusion aller beteiligten Elemente.

3.2 CVD-Beschichtung von Ti-48Al-2Cr-2Nb

In diesen Beschichtungsversuchen wurden Aluminium-reiche γ -TiAl Schichten auf einem Ti-48Al-2Cr-2Nb Substrat mittels CVD-Prozess (chemische Abscheidung aus der Gasphase) aufgebracht. Diese Methode ermöglicht das Aufbringen von dichten und homogenen Schichten im nm- bis µm-Bereich auf verschiedenen Werkstoffen (Metalle, Keramiken), wobei auch die Beschichtung komplexer Geometrie möglich ist.

Das CVD-Verfahren basiert auf dem Verdampfen von Precursor-Molekülen (Träger der metallischen Atome) bei milden Temperaturen (200°C-300°C), deren Transport in die Reaktionskammer und deren Zersetzung auf allen „heißen“ Oberflächen zur Freisetzung der metallischen Atome und damit verbundenem Schichtwachstum. Somit besteht das Verfahren aus 3 Stufen: der Transport vom Precursor in den Reaktor, die Reaktion selbst, die zur Schichtherstellung führt, und die Evakuierung der gebildeten organischen Restgase unter Vakuum. Eine Laboranlage, die diese Prozesse ermöglicht, wurde konzipiert (Siehe Skizze in Abbildung 20).

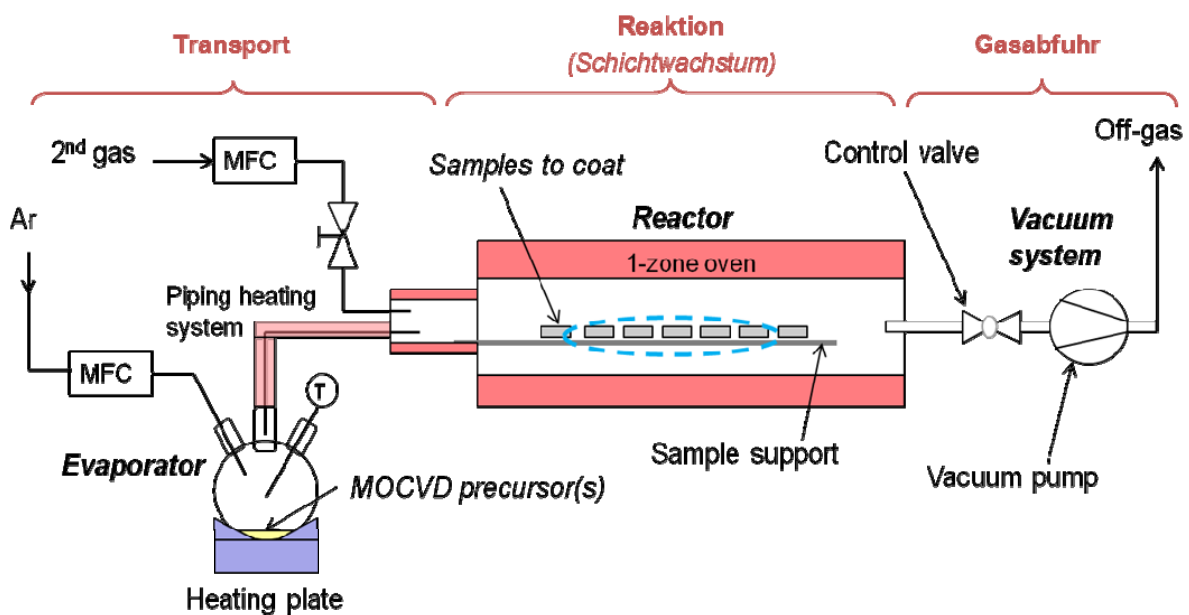


Abbildung 20: Skizze eines CVD-Reaktors mit Transportstufe, Reaktion (Schichtbildung) und Abführung der organischen Gase

Zur Herstellung der CVD-Anlage stand ein 1-Zonen-Ofen bereits zur Verfügung. Die anderen Bauteile (Glaskolben, Heizplatte, Heizbänder, Vakuumpumpe, elektronischer Drucksensor und Druckanzeige) wurden gekauft. Die passenden Flansche und Probenhalter wurden im Hause hergestellt. Der gebaute CVD-Reaktor ist in der Lage, ein Vakuum im Bereich von 10^{-4} bar bis

10^{-5} bar zu erzeugen. Die Vakuumpumpe ist vor einer Kontamination mit Precursor-Dampf durch eine Kühlfalle geschützt. Die Anlage kann mit Transport-Gas (Argon) und ggf. mit Reaktionsgas betrieben werden. Abbildung 20 zeigt den für das Projekt verwendeten CVD-Reaktor im zusammengebauten Zustand.

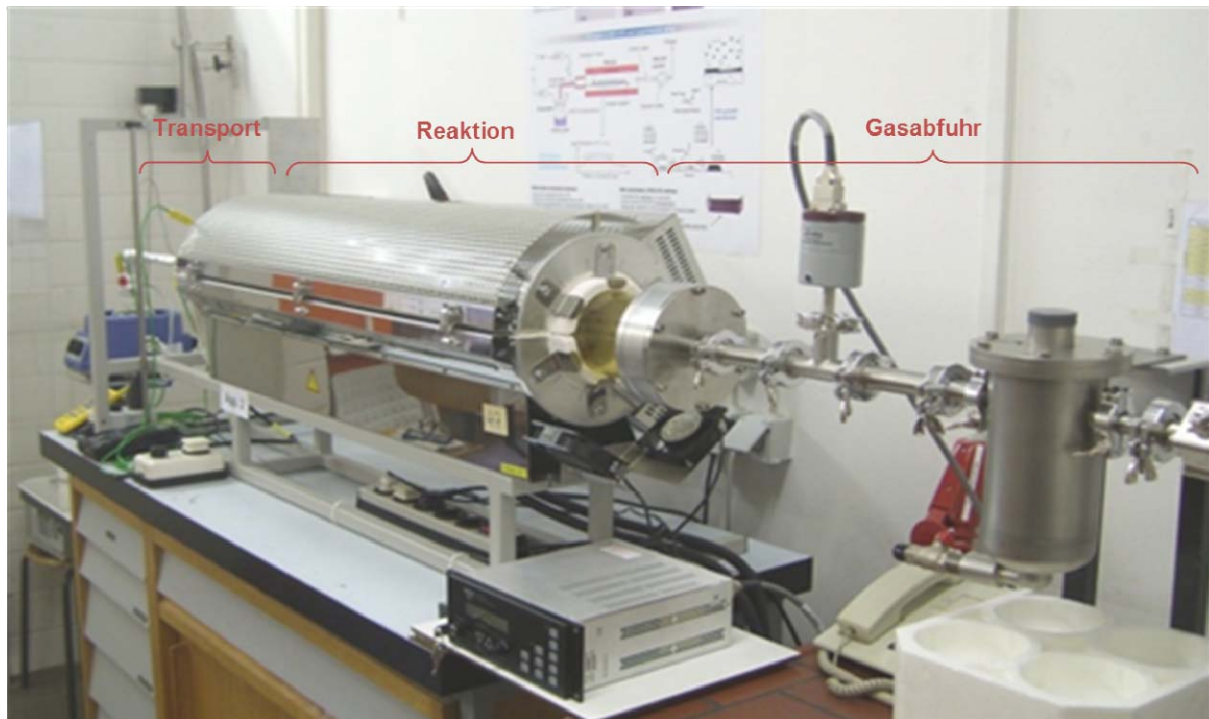


Abbildung 21: Foto der 3-teiligen Laborvorrichtung (Reaktor) zur Herstellung von CVD-Beschichtungen

Nach intensiven Vorversuchen zur Ermittlung der optimalen Prozessparameter (Reaktortemperatur, Beschichtungsabstand, etc.) und Precursoren haben sich Al-Trisacetylacetonate (abgekürzt als $\text{Al}(\text{acac})_3$) und Ti-diamminetetrachlorid (abgekürzt als Ti-DT) als passendste Moleküle herausgestellt, um Al-reiche TiAl-Schichten im Laborreaktor abzuschneiden. Bei einer Reaktortemperatur von ca. 630°C konnten ca. $3\ \mu\text{m}$ dicke kompakte CVD-Schichten produziert werden. Abbildung 22 zeigt die REM-Aufnahme einer Ti-48Al-2Cr-2Nb Probe mit einer typischen CVD-Beschichtung.

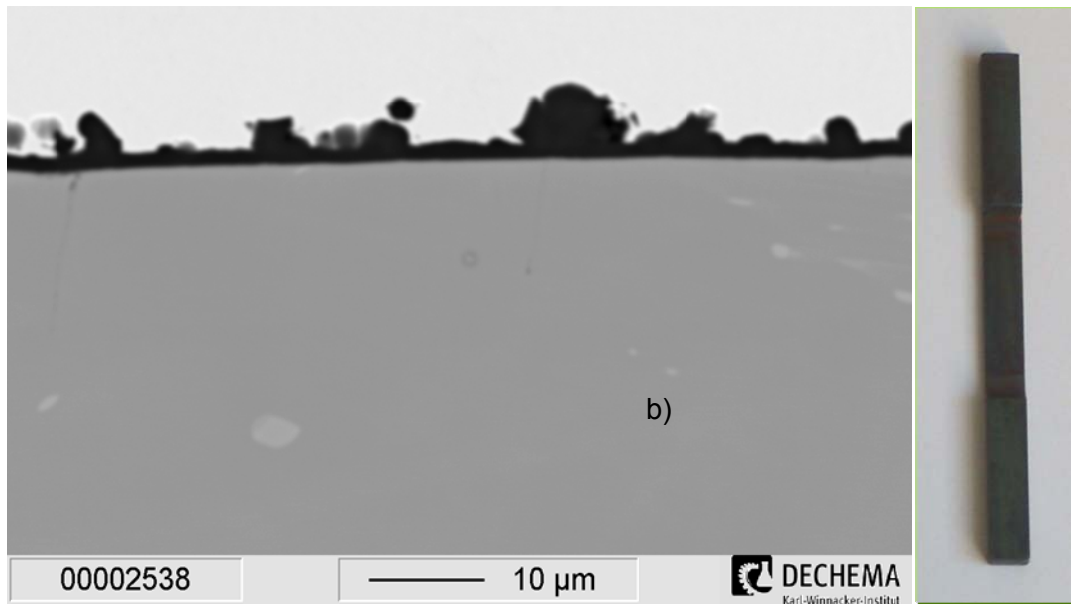


Abbildung 22 a) REM-Aufnahme (Querschliff) einer Aluminium-reichen CVD-beschichteten Ti-48Al-2Cr-2Nb Probe b) analog beschichtete 4-Punkt Biegeprobe

Bei Betrachtung von Abbildung 22 fällt auf, dass die Beschichtung ein dunkles Aussehen statt einem metallischen Aussehen besitzt. Dies deutet auf einen gewissen Anteil an organischen Atomen (Kohlenstoff, Sauerstoff) vom Precursor hin, die bei der Zersetzung mit in die Schicht eingebaut wurden. Mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA) konnte ein Gehalt zwischen 10 bis 30 At.-% an organischen Verbindungen in der Beschichtung nachgewiesen werden. Dies hat keinen negativen Einfluss auf die Schichteigenschaften, da kein diffundierter Sauerstoff im Substrat detektiert werden konnte. Nach der Fluor-Behandlung und Voroxidationsstufe bei 900°C ist der Kohlenstoffanteil der Beschichtung verbrannt und der Sauerstoffanteil zur Bildung der stabilen Al_2O_3 -Deckschicht verbraucht worden. CVD-Beschichtungen einer Zusammensetzung Ti-60Al bis Ti-80Al wurden auf jedem Substrattyp produziert. Verschiedene Teile wurden mit dieser Methode im Laufe des Projekts erfolgreich beschichtet: 4-Punkt-Biegeproben, Zugproben, Umlaufbiegeproben und industrielle Bauteile wie Turbinenschaufeln.

3.3 Thermisches Spritzen

Beim thermischen Spritzen wird ein definierter Spritzwerkstoff (Pulver, Draht, etc) einer Flamme oder einem heißen Plasma zugeführt und dadurch auf- bzw. angeschmolzen. Über die Prozessgase werden die Partikel beschleunigt und erhalten ausreichend kinetische Energie, um auf der präparierten (aufgerauten) Bauteiloberfläche einen Schichtaufbau zu erzeugen. Beim Auftreffen der teigigen oder geschmolzenen Partikel kommt es zur Deformation / Erstarrung / Abkühlung und einer mechanischen Verklammerung mit dem Substrat und den benachbarten Partikeln (siehe Abbildung 23). Durch mehrfache Übergänge können weitere Schichtlagen aufgetragen werden, so dass Schichtdicken ab etwa 10 µm bis in den mm-Bereich erzeugt werden können.

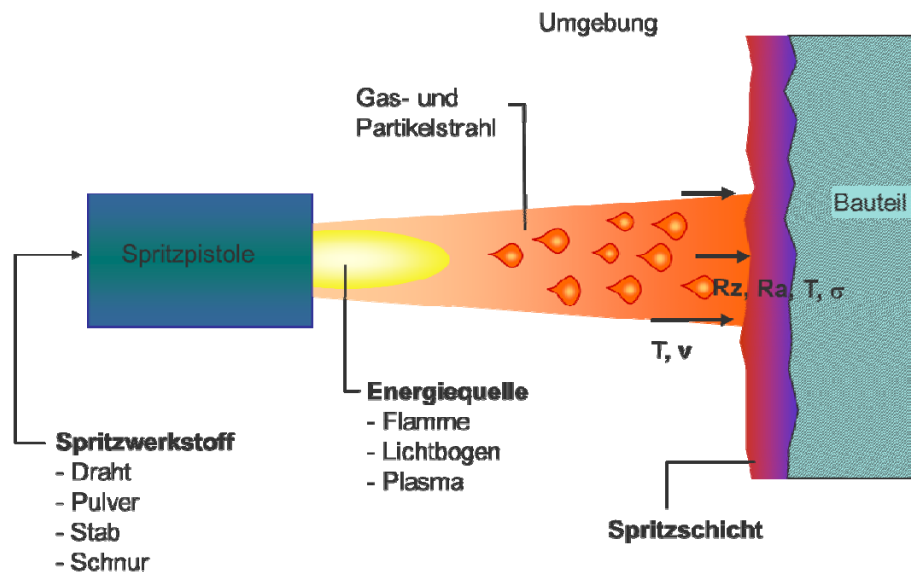


Abbildung 23: Prinzip Thermisches Spritzen

Für das Vorhaben erfolgte die Herstellung der thermisch gespritzten Schichten mit der Zielstellung möglichst dichte und oxidarme Schichten zu erzeugen. Es erfolgte daher eine Auswahl verschiedener Spritzverfahren, die aufgrund der Anforderungen an die Schichten und den gegebenen Werkstoffeigenschaften primär als geeignet anzusehen waren:

- Hochgeschwindigkeitsflamspritzen mit Gas oder Kerosin (G- bzw. K-HVOF)
- Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)
- Vakuum-Plasmaspritzen (VPS)
- Kaltgasspritzen (CGS)

Hintergrund dieser Verfahrensauswahl waren folgende grundsätzliche Gegebenheiten: Sowohl durch CGS (geringe Spritztemperatur) als auch durch VPS (sauerstofffreie Umgebung) können sehr oxidarme Schichten erzeugt werden. Schichten mittels dieser beiden Verfahren wurden von den Industriepartnern Linde (CGS) und Sulzer (VPS) hergestellt. Plasmaspritzen erlaubt die Verwendung relativ grober Pulver, wodurch grundsätzlich ein geringerer Oxideintrag in die Schichten erwartet werden kann (geringere Oberfläche / Oberflächenoxidbildung auf den Spritzpartikeln). Die HVOF-Verfahren bieten durch die gegebene hohe Partikelgeschwindigkeit die Möglichkeit sehr dichte Schichten zu erzeugen.

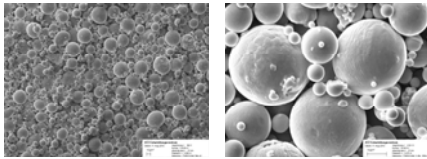
Als Spritzwerkstoff wurden gasverdünnte, pulverförmige Ausgangsprodukte der Legierungen Ti-51Al-2Cr-2Nb, Ti-54Al-2Cr-2Nb, Ti-54.2Al sowie Ti-61.5Al-3.8Mo verwendet. In speziellen Fällen wurde den Legierungspulvern Rein-Aluminiumpulver zugemischt, um den Al-Gehalt in den Schichten weiter zu erhöhen oder um die Realisierung eines Schichtaufbaus gewährleisten zu können (CGS).

In den beiden folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung sowie die grundlegenden Eigenschaften der erzeugten Spritzschichten beschrieben.

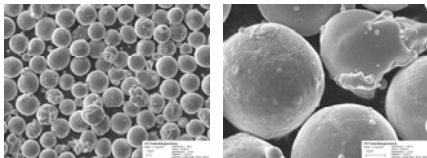
3.3.1 Pulvercharakterisierung

Die verwendeten Spritzpulver wurden im Hinblick auf Zusammensetzung, Partikelgrößenverteilungen und Partikelmorphologie untersucht. Weitere Aufbereitungsschritte wurden in einer Glove-Box durchgeführt, in der vorab klassierte Pulver (0-45 µm, 45-63 µm, 63-90 µm) im Feinbereich weiter klassiert wurden, um die Auswahl und Einstellung optimaler Spritzbedingungen für die einzelnen Verfahren zu unterstützen. In Abbildung 24 sind beispielhaft die Pulver und Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Fraktionen der Legierung Ti-54Al-2Cr-2Nb dargestellt. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die für die verwendeten Verfahren eingesetzten Partikelgrößenfraktionen und Legierungen.

0 – 45 µm



45 – 63 µm



63 – 90 µm

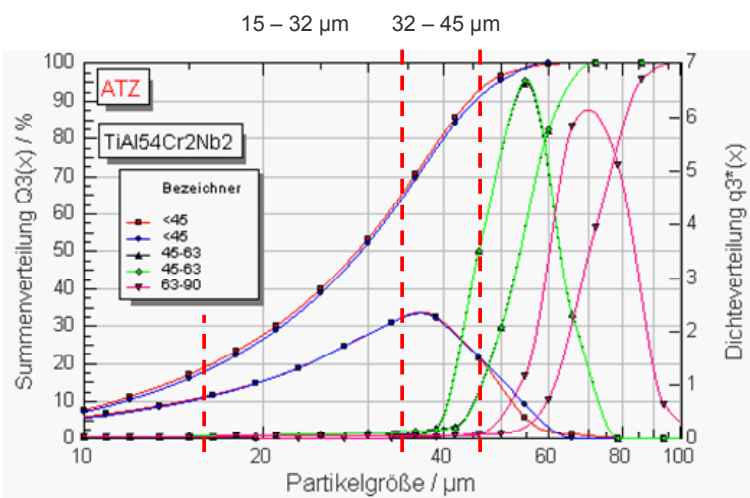
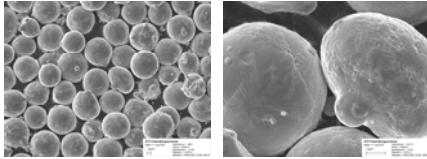


Abbildung 24: REM-Aufnahmen von drei Fraktionen des Legierungspulvers Ti-54Al-2Cr-2Nb und korrespondierende Partikelgrößenmessungen.

Tabelle 8: Partikelgrößenfraktionen der verwendeten Pulver

Verfahren	Verwendete Legierungspulver und Partikelgrößenfraktionen [µm]																		
	Ti-51Al-2Cr-2Nb					Ti-54Al-2Cr-2Nb					Ti-54,2Al	Ti-61,5Al-3,8Mo	Ti-51Al-2Cr-2Nb + Al						
	0-45	20-45	32-45	45-63	63-90	0-20	0-45	20-45	32-45	45-63	63-90	20-45	20-45	0-32	0-45	20-45	32-45	45-63	
APS				X	X					X	X			X					X
VPS						X		X											
G-HVOF	X	X		X			X	X	X	X									
K-HVOF		X	X	X				X	X	X		X	X		X			X	
CGS	X	X				X	X								X	X			

Mittels Phasenanalysen im Röntgendiffraktometer (XRD) konnte nachgewiesen werden, dass die Phasenbildung in den einzelnen Pulverfraktionen Unterschiede aufweist (siehe Abbildung 25). Parallel vorgenommene, quantitative Elementanalysen an den einzelnen Fraktionen zeigen, dass die chemische Zusammensetzung der Pulver von der Partikelgröße unabhängig ist und den spezifizierten Legierungen weitestgehend entspricht. Die Ausbildung unterschiedlicher Anteile der kristallinen Phasen ist daher auf die partikelgrößenabhängige, unterschiedlich schnelle Wärmeabfuhr bei der Verdüsung der Schmelzen zurückzuführen. Die Ti₃Al-Phase bildet sich demnach bevorzugt in den rascher abkühlenden (feineren) Partikeln.

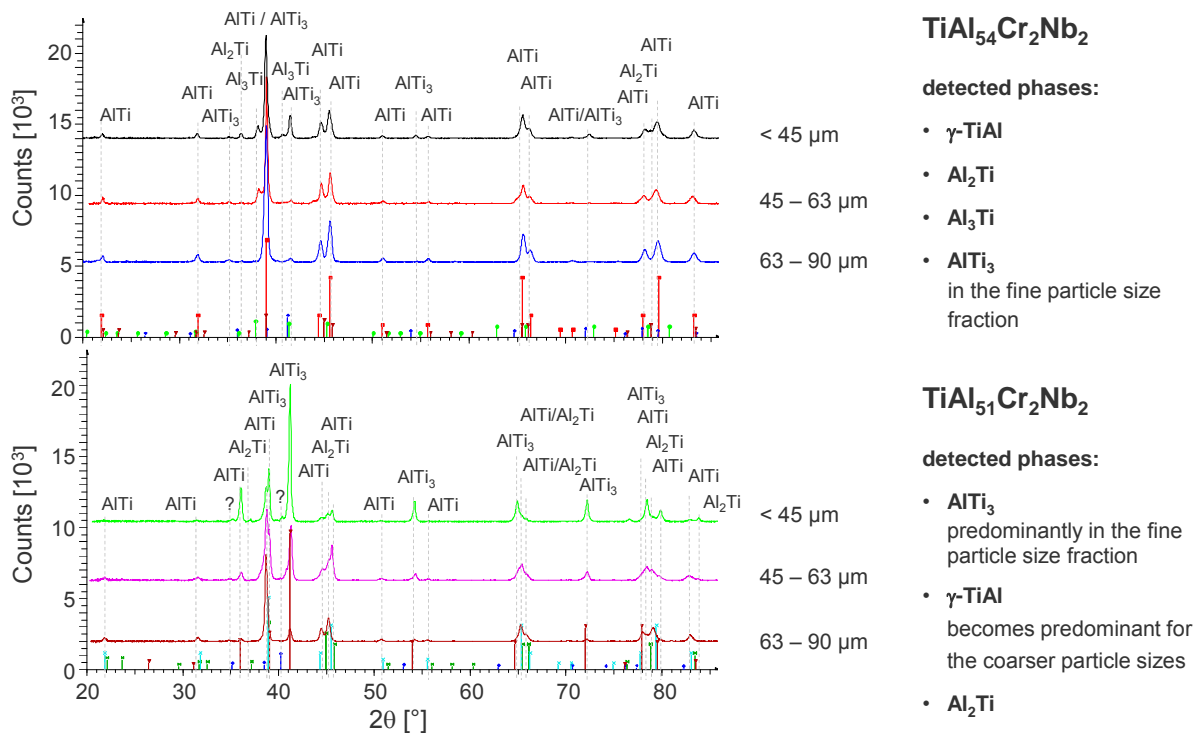


Abbildung 25: XRD-Spektren und detektierte Phasen in den beiden Legierungspulvern Ti-51Al-2Cr-2Nb und Ti-54Al-2Cr-2Nb für verschiedene Partikelgrößenfraktionen.

Durch Thermoanalysen in Luft wurde die temperaturabhängige Oxidation der beiden Legierungspulver Ti-51Al-2Cr-2Nb und Ti-54Al-2Cr-2Nb bestimmt (siehe Abbildung 26). Für beide Pulver ist bei etwa 930 °C der Beginn einer exothermen Oxidationsreaktion zu beobachten. Das höher mit Al legierte Pulver oxidiert etwas langsamer. Deutliche Unterschiede in der Oxidationsrate ergeben sich im Vergleich zwischen den unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen durch die bei den feineren Pulvern gegebene größere Oberfläche. Dies zeigt auch die Relevanz der Verwendung möglichst grober Pulver in den Spritzprozessen, wenn es gilt möglichst oxidarme Schichten zu erzeugen.

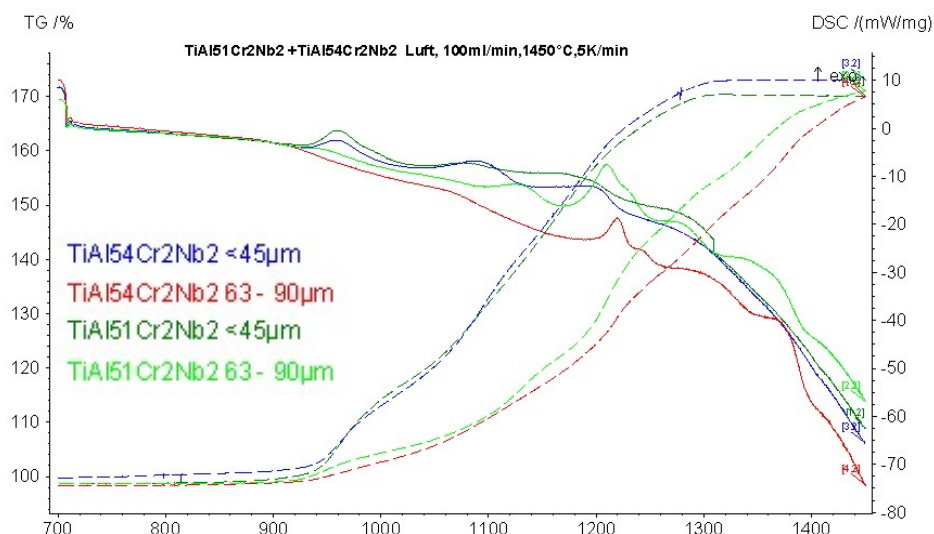


Abbildung 26: DTA/TG-Messungen an jeweils zwei Partikelgrößenfraktionen der beiden Legierungspulver Ti-51Al-2Cr-2Nb und Ti-54Al-2Cr-2Nb (gestrichelt: Gewichtsänderung (TG))

3.3.2 Spritzprozesse und Eigenschaften der thermisch gespritzten Schichten

Anhand von Tabelle 8 ist zu sehen, welche Spritzprozesse mit welchen Ausgangswerkstoffen und Partikelgrößenfraktionen für die Schichtherstellung eingesetzt wurden. Die Auswahl der Partikelgrößen orientierte sich primär an den Erfordernissen für den jeweiligen Spritzprozess (<45 µm für HVOF, CGS und VPS, 45 - 90 µm für APS zur Erzielung möglichst sauerstoffarmer Schichten, vgl. Abbildung 26).

Die Potentiale und Grenzen der einzelnen Spritzverfahren wurden ermittelt. Durch eine sukzessive Anpassung der Spritzparameter (Spritzabstand, Leistung, Übergangsgeschwindigkeit) konnten für die HVOF-Verfahren und das APS sehr dichte Schichten mit einer Porosität deutlich unter 1 % hergestellt werden (siehe Abbildung 27). Beim APS ist hierfür wegen der Verwendung der größeren Partikelgrößenfraktionen ein hoher Energieeintrag notwendig, d.h. man arbeitet nahe an der Leistungsgrenze des Brenners. Typische Schichtmodifikationen zeigt Abbildung 27 anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen am Schliiff.

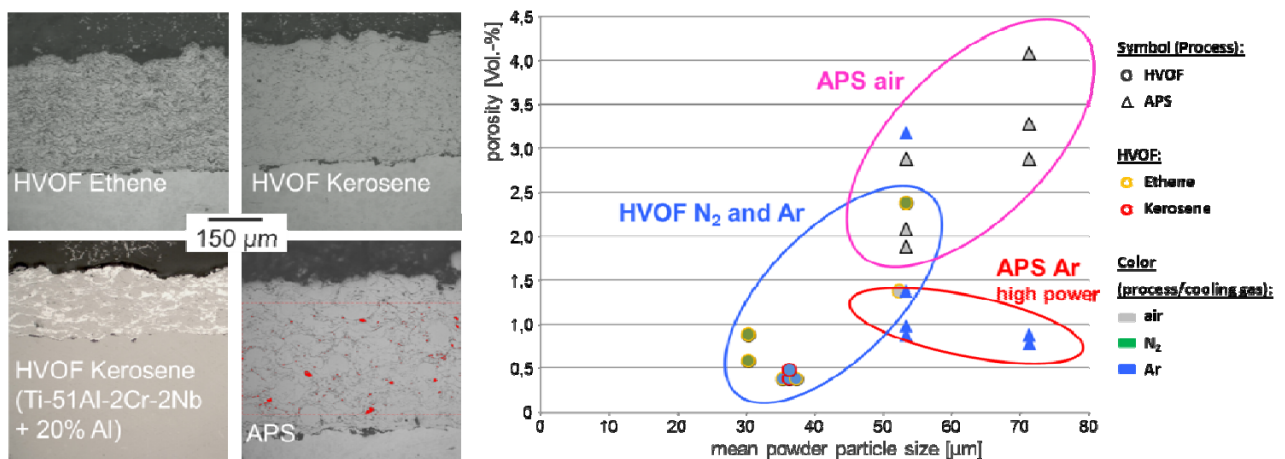


Abbildung 27: Schliiffbilder verschieden gespritzter Schichten (links) und Porosität von mit verschiedenen Verfahren und Partikelgrößen gespritzten TiAlCrNb-Schichten (rechts).

Sehr dichte Schichten (Porosität < 0,5 %) können durch die HVOF-Verfahren erzeugt werden, wobei die Erzielung geringster Porosität Pulver < 45 µm erforderlich macht (siehe Abbildung 28). Der Einsatz unterschiedlicher Kühlgase (Shroud) führte zu keinen wesentlichen Veränderungen in den Schichteigenschaften.

Prinzipiell zeigen die Versuche, dass auch APS als Spritzverfahren eingesetzt werden kann. Dies würde den Einsatz eines breiteren Spektrums an Partikelgrößen erlauben und somit zu einer kostengünstigeren Fertigung führen. Mit den HVOF-Verfahren können jedoch dichtere Schichten erzeugt werden, so dass diese für die Aufgaben im vorliegenden Vorhaben favorisiert wurden.

Durch Kaltgasspritzen (CGS), das mit relativ niedrigen Temperaturen (Gastemperatur maximal ca. 900 °C) aber mit hoher kinetischer Energie arbeitet (De-Laval-Austrittsdüse), war es nicht möglich über die harten und spröden TiAl-Legierungen Schichten zu erzeugen. Es kommt zu einem „Strahleffekt“, durch den bereits deponierte Partikel durch neu ankommende wider abgelöst werden. In diesem Fall konnten lediglich Mischpulver aus Ti-Legierung mit reinem Al-Pulver zu Schichten verarbeitet werden.

Die im Vakuum gespritzten Proben (VPS) wiesen eine zu geringe Schichtdicke auf und konnten daher nicht weiter ausgewertet werden. Für dieses Verfahren ist ein deutlich höherer

Einsatz an Pulver notwendig als bei APS, um ausreichend dicke Schichten zu generieren. Dennoch ist es angezeigt, dieses Verfahren für Grundlagenuntersuchungen weiterhin zu betrachten.

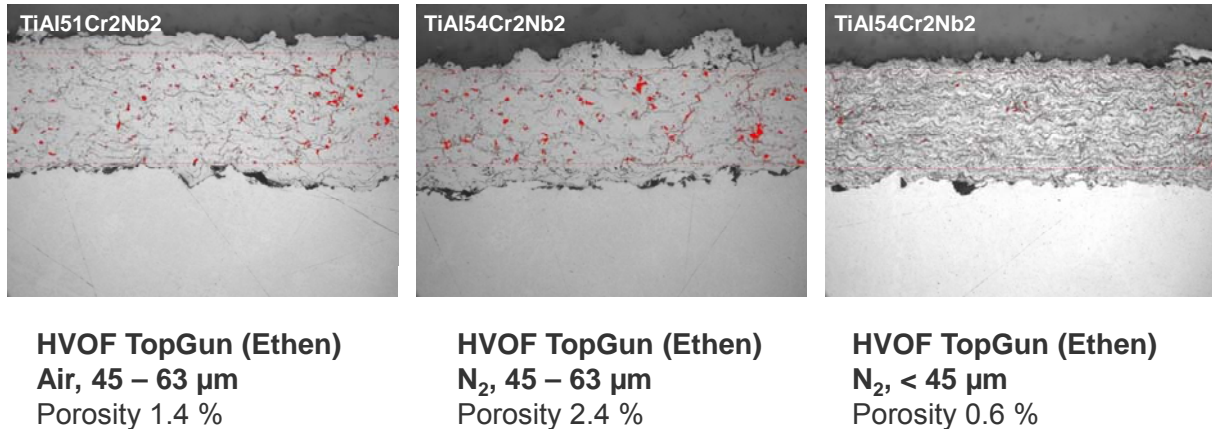


Abbildung 28: Schlibfbilder von G-HVOF-gespritzten Schichten bei Verwendung unterschiedlicher Umgebungsgase (Kühlgase Luft, N₂) und Partikelgrößen. Rot markiert sind über Bildverarbeitung erkannte Poren.

3.4 Schichthaftung und Verschleiß

3.4.1 Ergebnisse der Impakttests

Zur Charakterisierung der Verschleißfestigkeit bzw. zur Bestimmung der Haftfestigkeit der unterschiedlichen, im Projekt hergestellten Schichten wurden zwei verschiedene Messmethoden eingesetzt: ein sogenannter Impakttest sowie ein Schertest.

Der Impakttest diente zur Bestimmung grundlegender Eigenschaften des Basiswerkstoffs sowie zur indirekten Bestimmung von Verschleiß und Schichthaftung der dünnen (< 5 µm) PVD- und CVD-Schichten. Der Aufbau der Messapparatur ist schematisch in Abbildung 29 dargestellt. Bei den vorgenommenen Messungen wurden die Schichten periodisch mit einem Intender belastet, dessen Ende mit einer 2 mm großen ZrO₂- bzw. mit einer 6 mm großen WC-Kugel bestückt war. Der Intender belastet die Probenoberfläche durch periodisches Anheben und Absenken auf die Probe, wobei die Kraffteinleitung senkrecht zur Probe und ohne laterale Bewegung relativ zur Probe erfolgt. Die übertragene kinetische Energie setzt sich zusammen aus dem Intender-Eigengewicht und der Auftreffgeschwindigkeit, die eingestellt werden kann. Bei Auftreffgeschwindigkeiten von 0,2 bis 0,5 m/s ergibt sich eine kinetische Energie von 2 bis 15 mJ. Die Auswertung erfolgt durch Vermessung der Eindringtiefe (auch on-line messbar) und Untersuchung des Eindrucks an der belasteten Stelle. Schichtverschleiß wird durch Rissbildung sichtbar, bei einer mangelnden Schichthaftung kommt es zur Delamination der Schicht.

Bei den dickeren thermisch gespritzten Schichten (> 50 µm) wurde die Schichthaftung über eine eigens für Spritzschichten gemäß DIN EN 15340 anzuwendende Schertest-Apparatur bestimmt. Hierbei drückt ein Stempel in einem definierten Abstand zum Substrat auf den Schichtquerschnitt, wobei die Kraft kontinuierlich gesteigert wird. In einem Kraft-Weg-

Diagramm dient als Messgröße für die Haftfestigkeit die maximal gemessene Kraft bis zum Schichtversagen, das durch Delamination (adhäsiv) oder durch Bruch in der Schicht (kohäsiv) verursacht sein kann.

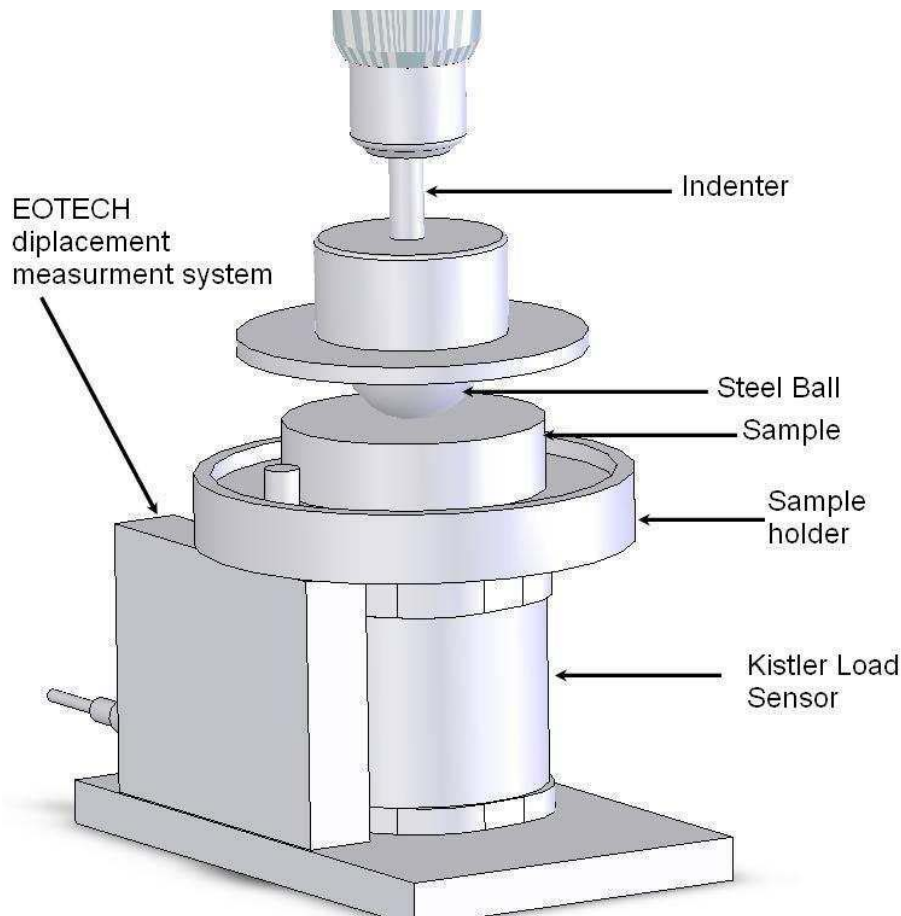


Abbildung 30: Schematische Darstellung des verwendeten Gerätes zur Bestimmung von Haftfestigkeit und Verschleiß

Die Messungen wurden für unbeschichteten und beschichteten Proben durchgeführt. Die Verhältnissgesetz wurde von den Messungen abgeleitet. Die Hauptergebnisse können so zusammengefasst:

- nach 10^5 Lastspielen zeigen die dünnen, beschichteten (CVD- und PVD hergestellte Proben) vor und nach Oxidation kein Schichtversagen durch Delamination
- die Beschichtungen zeigen eine ausreichende Duktilität, um die Umformung durch Lastspiele zu halten
- die entwickelten Beschichtung zeigen eine hervorragende Haftfestigkeit bezüglich repetitiver und energetischer Impacts

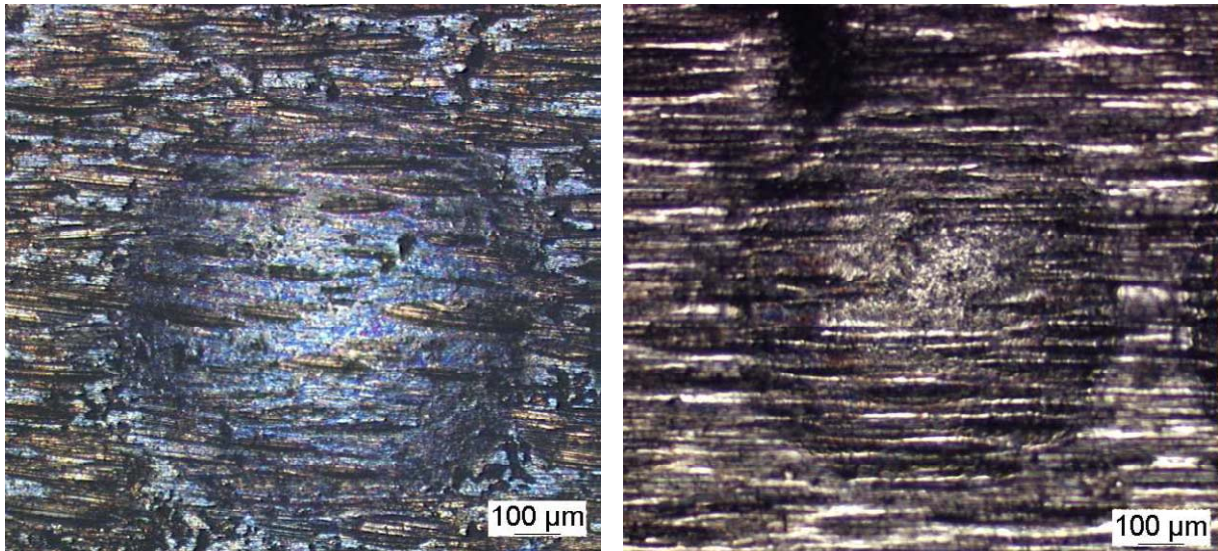


Abbildung 31: Eindruck des Intenders nach 10^5 Lastspielen (Kraft: 500N) von CVD- (links) und PVD-Beschichtungen (rechts).

3.4.2 *Haftfestigkeit der thermisch gespritzten Schichten*

Die Haftung thermisch gespritzter Schichten ist ein essentieller Qualitätsaspekt. Im Rahmen des Vorhabens wurden in Nachbehandlungsschritten bei höherer Temperatur sowohl die Morphologie der Schichten als auch der Übergangsbereich Schicht – Substrat verändert. Die Bestimmung der Schichthaftung ist daher eine wichtige Größe zur Qualifizierung der betrachteten Schichtsysteme und Prozesse. Diese Eigenschaften wurden mit der vorher beschriebenen Schertest-Apparatur gemäß DIN EN 15340 bestimmt. Anhand der Untersuchungen können Aussagen über intrinsische oder durch Nachbehandlungsschritte induzierte Schichtmängel abgeleitet werden, die sich in Form von Delamination (Ablösung des Schichtwerkstoffs vom Substrat) oder verringerter Duktilität (Abnahme der Kohäsion in der Schicht) bemerkbar machen.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Scherkraftmessungen zeigen, dass die Haftfestigkeit der Schichten auf dem Substrat durch eine Wärmebehandlung grundsätzlich verbessert wird (Abbildung 32, Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen). Eine Steigerung der Haftfestigkeit ist auch gegeben, wenn die Wärmebehandlung unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt wird. Durch die höhere Dauer der Wärmebehandlung an Luft (100 h) gegenüber der einstündigen Wärmebehandlung unter Inertbedingungen verbessert sich die Haftung der Schichten sogar. Bei den angewendeten Temperaturen von 900 °C finden offensichtlich Diffusionsvorgänge statt, die den ursprünglich auf mechanische Verklammerung beruhenden Schichtverbund durch die Ausbildung chemischer Bindungen stärken.

Die Verbesserung der Schichthaftung ist bei den beiden Schichten aus vorlegiertem Pulver gegenüber den mit Al-Zusätzen versetzten Schichten deutlich stärker ausgeprägt. Dies kann erklärt werden durch die Ausbildung spröder AlTi-Phasen, die die Kohäsion in der Schicht verringern und zu Rissbildungen nach der Wärmebehandlung führen.

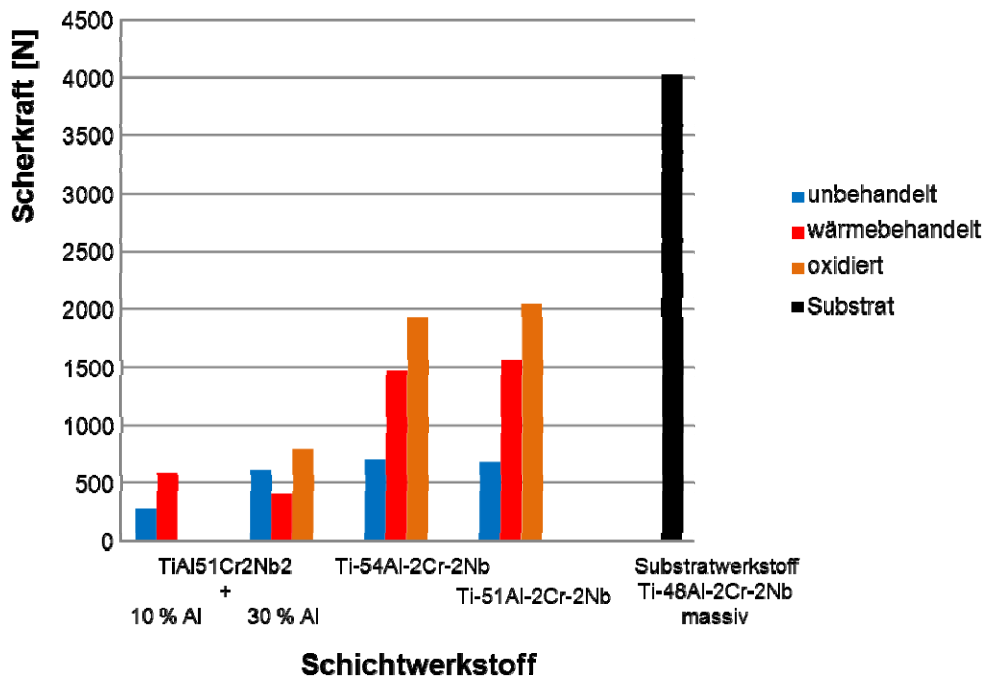


Abbildung 32: Im Schertest gemessene Hafteigenschaften von HVOF-Schichten vor und nach Wärmebehandlung bei 900 °C (1 h unter Inertatmosphäre bzw. 100 h an Luft) im Vergleich zur Scherkraft, die zur Zerstörung des Ti-48Al-2Cr-2Nb-Basiswerkstoffs nötig ist.

4 Oxidation / Korrosion

4.1 SIMS-Messungen an oxidierten Ti-48Al-2Cr-2Nb Substraten

Es wurden SIMS-Messungen (Secondary Ion Mass Spectroscopy) durchgeführt, um die Sauerstoff-Konzentrationsverteilung im TiAl-Grundmaterial nach der Oxidation aufzuklären. Eine der untersuchten Proben war aus dem Ingot der Zusammensetzung Ti-48Al-2Cr-2Nb präpariert worden, welcher entsprechend der HIP-Behandlung 4 h bei 1200 °C wärmebehandelt worden war. Die zweite Probe wurde aus einem PST-Kristall (polysynthetically twinned crystal) der Zusammensetzung Ti-49.3Al hergestellt. An dieser Probe war eine Oberfläche poliert worden, die nahezu senkrecht zu den einheitlich orientierten Lamellen ausgerichtet war, so dass die Sauerstoffaufnahme entlang der Lamellen identifiziert werden konnte. Beide Proben wurden in einer Atmosphäre aus dem Isotop ^{18}O bei einer Temperatur von 750 °C für 2 h oxidiert. Die Auswahl der Glüh Temperatur orientierte sich an nicht publizierten Vorarbeiten, die gezeigt hatten, dass bereits eine unter oxidierenden Bedingungen durchgeführte Behandlungsdauer von 20 min bei 700 °C ausreicht, um die TiAl-Legierungen zu verspröden.

Die Ergebnisse der SIMS-Analysen für den PST-Kristall werden in Abbildung 33 gezeigt, in der die Anzahl der registrierten Ionen für einige Elemente über der analysierten Fläche ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) aufgetragen ist. Da bei der SIMS-Analyse neben elementaren Ionen auch Molekülonen beim Abtragen des Substrats entstehen, werden nicht nur Probenbereiche sichtbar, von denen elementare Ionen, z.B. ^{18}O - emittiert wurden, sondern auch solche, von denen Molekülonen wie z.B. Ti^{18}O - registriert wurden.

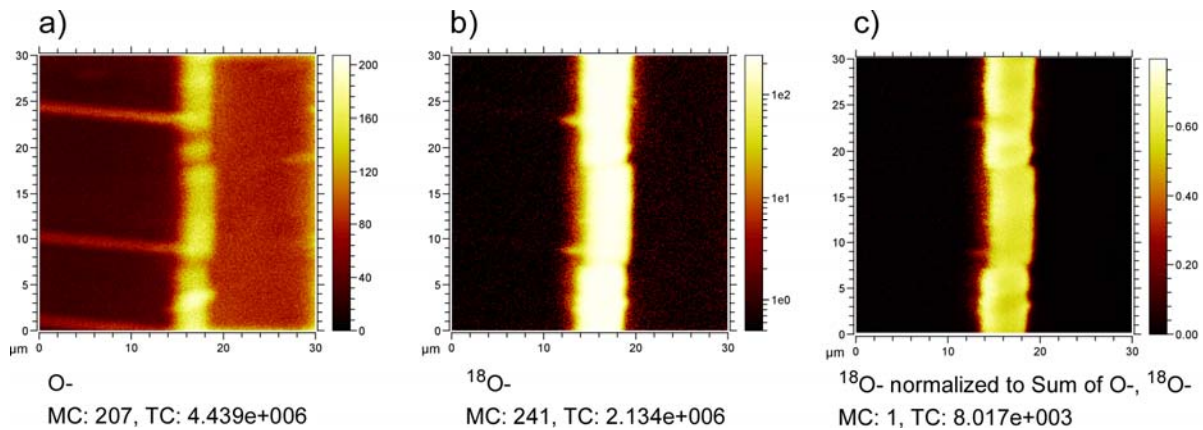


Abbildung 33: Ergebnisse der SIMS-Untersuchungen an dem PST-Kristall, der bei 750 °C in einer Atmosphäre von ^{18}O für 2 h oxidiert wurde. Die Bilder zeigen a) die Verteilung von $^{16}\text{O}^-$ und b) von $^{18}\text{O}^-$. Die auf die Summe der Sauerstoffisotope normalisierte Verteilung von $^{18}\text{O}^-$ zeigt, dass das Sauerstoffisotop ^{18}O kaum in die Probe eingedrungen ist.

In Abbildung 33a ist die Anreicherung von Sauerstoff ($^{16}\text{O}^-$) in den dünnen Ti_3Al -Lamellen (α_2 -Phase) deutlich sichtbar. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da aus der Literatur bekannt ist, dass Sauerstoff wie auch andere nicht-metallische Elemente von der α_2 -Phase aufgenommen werden. Die Verteilung des Isotops $^{18}\text{O}^-$, das für die Oxidationsbehandlung verwendet wurde, wird in Abbildung 33b gezeigt. In diesem Bild scheint es so, als ob ein Teil des ^{18}O -Isotops geringfügig in die α_2 -Lamellen eingedrungen ist. Da die natürliche Atmosphäre zu 0,204 % ^{18}O enthält, ist das Vorhandensein dieses Isotops in den α_2 -Lamellen an sich nicht überraschend. Um erkennen zu können, ob sich $^{18}\text{O}^-$ durch die Auslagerung gegenüber $^{16}\text{O}^-$ angereichert hat, sind die Daten in Abbildung 33c normiert dargestellt. Wie man dieser Abbildung 33c entnehmen kann, hat das Sauerstoffisotop $^{18}\text{O}^-$ eine Oxidschicht mit einer Dicke zwischen 4 und 5 μm gebildet, ist jedoch nur geringfügig in das Probeninnere vorgedrungen. Eine ähnliche Schlussfolgerung kann für die SIMS-Untersuchungen an der Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb gezogen werden.

In einer kürzlich von der NASA publizierten Arbeit [16] an einer von HZG entwickelten Legierung wurde gezeigt, dass Sauerstoff nach einer Oxidation für 200 h bei 800 °C bis zu einer Tiefe von 30 μm in die α_2 Lamellen eingedrungen ist. Diese Auslagerungsbedingungen sind hinsichtlich des Sauerstoffangriffs deutlich anspruchsvoller als die bei der Oxidation mit ^{18}O für die vorliegenden SIMS-Untersuchungen angewendeten Bedingungen. Daher ist es nicht überraschend, dass in diesem Fall ein signifikantes Eindringen von Sauerstoff beobachtet wird.

Zusammenfassend kann das Eindringen von Sauerstoff über die α_2 Lamellen bei einer Temperatur von 800 °C über 200 h eindeutig nachgewiesen werden. Bei 750 °C und 2 h ist die Eindringtiefe dagegen gemäß SIMS-Messungen noch sehr gering. Die gewonnenen Erkenntnisse zum Oxidationsfortschritt erklären somit nicht die gravierende Versprödung, die bereits nach einer Behandlung von 20 min bei 700 °C, die, wie vorher schon erwähnt, an derselben Legierung festgestellt werden konnte. Um die Ursache der Versprödung bei Oxidation aufzuklären, sind also noch weitere Arbeiten erforderlich.

4.2 Messung der Oxidationskinetik am Ti-48Al-2Cr-2Nb Substrat

Die Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb wurde als Standardlegierung im Projekt verwendet und untersucht, mit dem Ziel, ihre Versprödung nach Oxidation im kritischen Temperaturbereich zu messen und die Wirkung der im Vorhaben durchgeführten Oberflächenbehandlungen zur Reduzierung / Beseitigung der Versprödung zu untersuchen. Zur Bestimmung der oxidationsbedingt hervorgerufenen Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften wurden 900 °C und 100 h als Standardwerte für die Auslagerungstemperatur und Oxidationszeit an Luft definiert. Solche Bedingungen entsprechen in etwa 1.200 Take-offs bei Vollschub in demjenigen Turbinenbereich, wo TiAl eingesetzt werden soll und es für den Anwender relevant ist, da er im kritischen Temperaturbereich für die Legierung liegt.

Als Ausgangspunkt wurde das Verhalten des unbeschichteten Ti-48Al-2Cr-2Nb während Auslagerung in heißer Luft gemessen. Wie bei allen Ti_3Al -haltigen γ -Legierungen war oberhalb von 700 °C eine schnelle Oxidationskinetik zu erwarten, die mit dem Wachstum einer dicken und porösen Mischoxidschicht verbunden ist. Abbildung 30 zeigt die thermogravimetrisch erfasste Oxidationskinetik der GE-Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb an Luft unter den als Standardmessbedingungen angesetzten Daten (900 °C, 100 h).

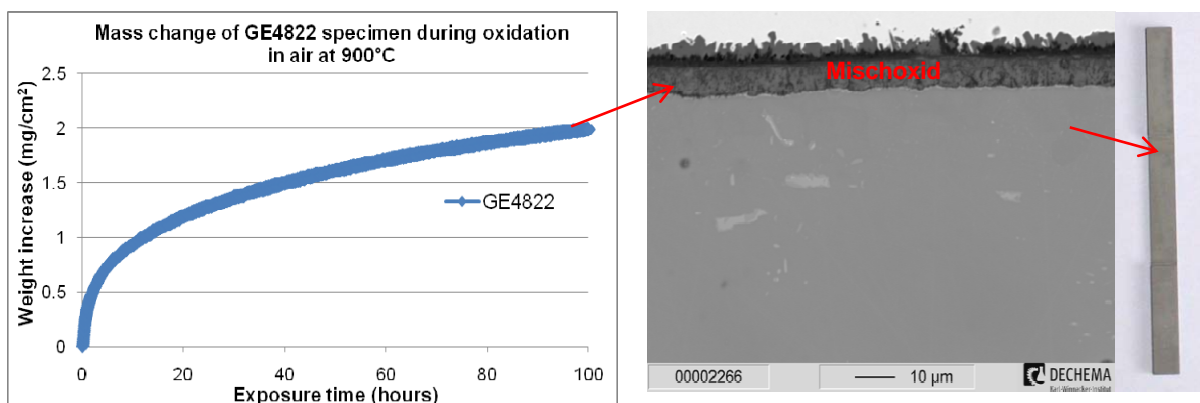


Abbildung 34: Oxidationskinetik einer Ti-48Al-2Cr-2Nb Probe während Auslagerung an Luft bei 900 °C für 100 Stunden, und REM-Aufnahme von der oxidierten Probe im Querschliff zusammen mit einer oxidierten Ti-48Al-2Cr-2Nb 4-Punkt-Biegeprobe (rechts außen)

Die parabolische Gewichtszunahme der Probe beruht auf dem schnellen Wachstum der Mischoxidschicht auf der Oberfläche der Legierung. Nach 100 h Oxidation bei 900 °C ist eine ca. 15 µm dicke Oxidschicht gewachsen, die durch ihre poröse Struktur die Sauerstoffdiffusion und weiteren Angriff auf die Legierung ermöglicht. Die Gewichtszunahme nach 100 Stunden beträgt 2 mg/cm². Dieser Mangel an Oxidationsbeständigkeit macht es notwendig, einen Oxidationsschutz für die TiAl-Legierung für Anwendungen oberhalb von 700 °C zu erzeugen.

4.3 Messung der Oxidationskinetik von höher mit Al legierten TiAl-Spritzschichten

Durch die Bestimmung des Oxidationsverhaltens bei 900 °C an Luft sollten Vergleichsgrößen zum reinen Substrat und grundsätzliche Aussagen zur Beständigkeit der Schichtwerkstoffe und zur Qualität der Schichten ermittelt werden. Diese Messungen wurden in einem Muffelofen

vorgenommen, wobei die Proben in regelmäßigen Abständen entnommen und abgekühlt wurden, um die Gewichtsänderungen zu erfassen. In Abbildung 35 sind beispielhaft ein mittels thermischen Spritzens mit Ti-51Al-2Cr-2Nb beschichteter Testkörper aus Ti-48Al-2Cr-2Nb nach Oxidation und ein korrespondierender Querschliff dieser Probe abgebildet. Die gelbliche Oxidschicht, die sich auf der gut erkennbaren, thermisch gespritzten Schicht gebildet hat, ist in beiden Aufnahmen gut zu sehen.

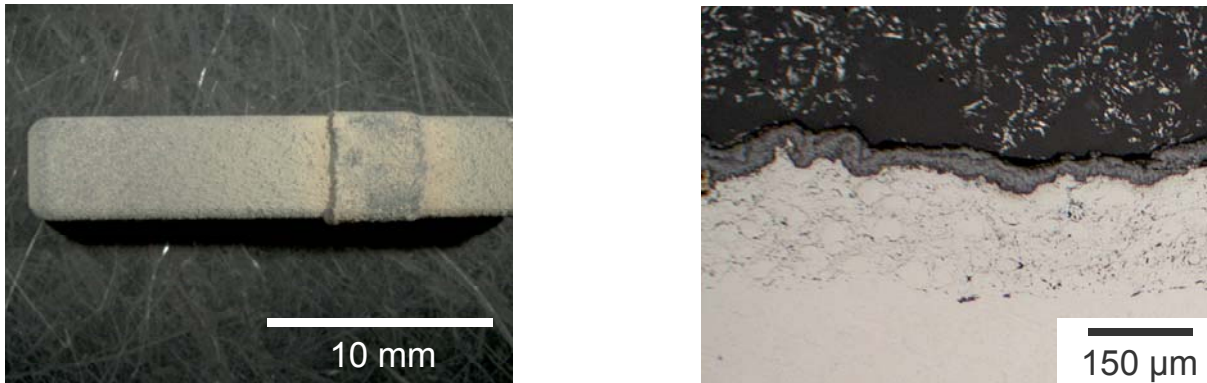


Abbildung 35: Mit Ti-51Al-2Cr-2Nb beschichteter Testkörper (Kerosin-HVOF) nach Oxidationsversuch über 500 h bei 900 °C und die Probe im Querschliff.

In Abbildung 36 und Abbildung 37 sind die zeitabhängigen Oxidationsraten bei 900°C an Luft in Form der gemessenen Gewichtszunahme durch Oxidbildung für verschiedene Schichtwerkstoffe (HVOF-gespritzt) im Vergleich zum unbeschichteten Substrat dargestellt. Im Vergleich zum unbeschichteten Substrat weisen die Schichten eine höhere Anfangsoxidation auf. Dies ist die Folge der raueren, und damit größeren Oberfläche, die durch den Beschichtungsvorgang entsteht (Rz bei HVOF bis 42 µm). Wird die Oberfläche überschliffen, reduziert sich die Gewichtszunahme im Anfangsbereich (Abbildung 37).

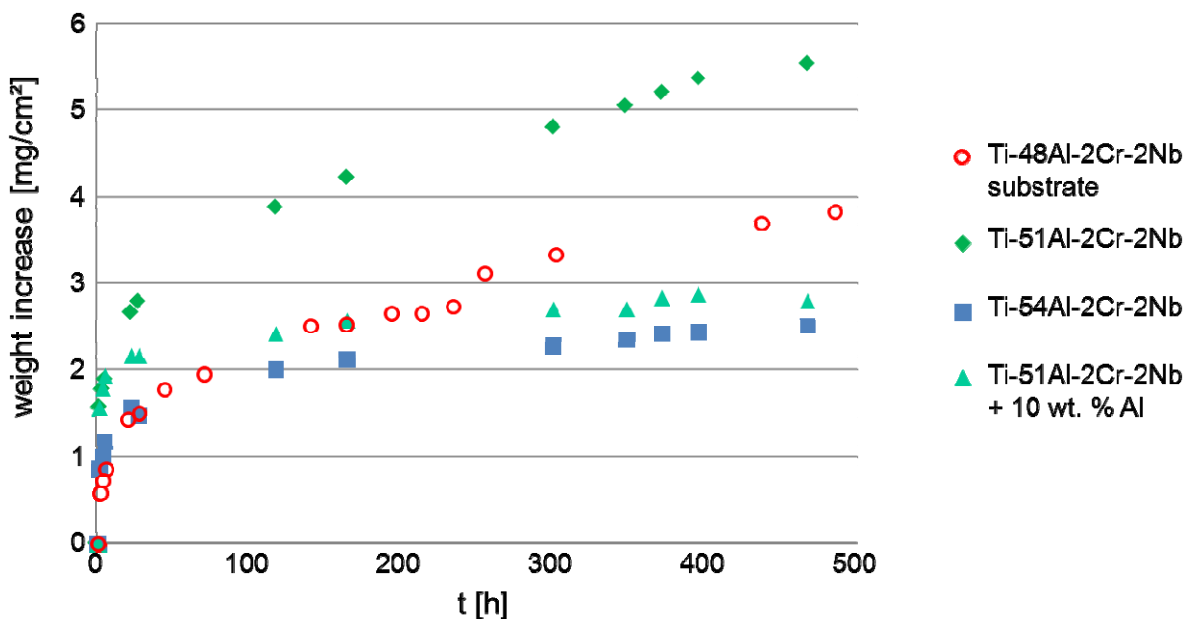


Abbildung 36: Zeitabhängige Oxidation verschiedener HVOF-Schichten bei 900 °C an Luft im Vergleich zum Grundwerkstoff

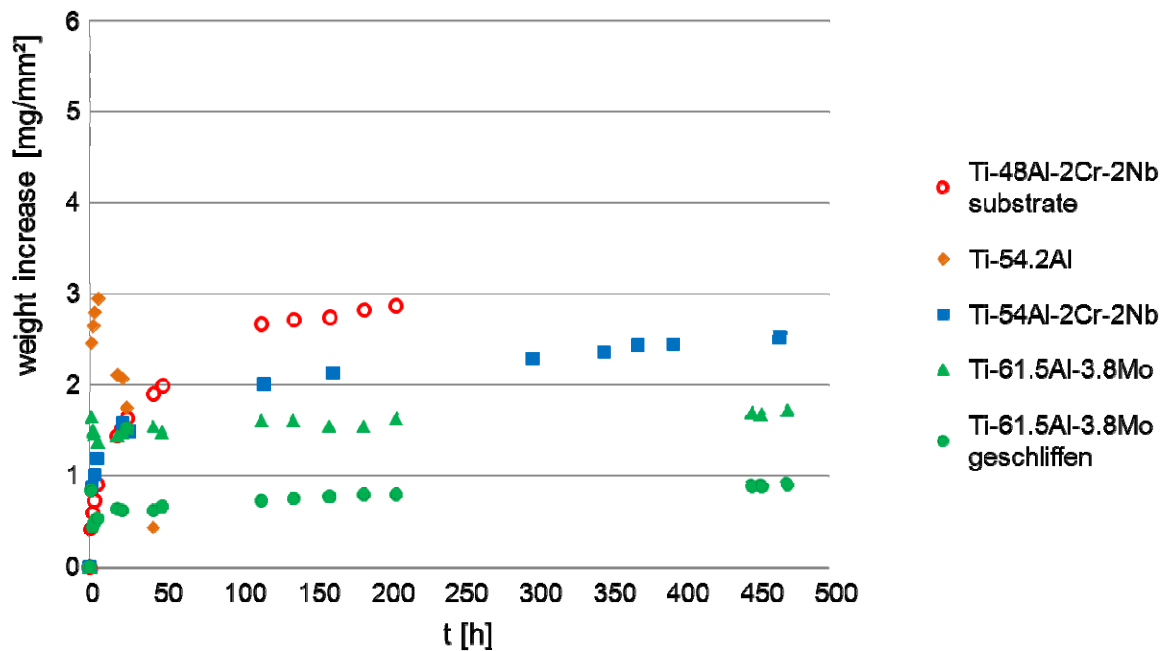


Abbildung 37: Zeitabhängige Oxidation verschiedener HVOF-Schichten bei 900 °C an Luft im Vergleich zum Grundwerkstoff

Aus den Messergebnissen in Abbildung 36 und Abbildung 37 ist Folgendes ableitbar:

- Die Oxidationsrate der HVOF gespritzten Legierung Ti-51Al-2Cr-2Nb ist höher als diejenige des Substrates (Abbildung 36).
- Bei Zumischung von 10% Al zum Ti-51Al-2Cr-2Nb oder der Verwendung der höher Al-haltigen Legierung Ti-54Al-2Cr-2Nb liegen die Oxidationsraten deutlich unterhalb derjenigen des Substrates (Abbildung 36).
- Die Legierungsvariante Ti-54,2 ohne Cr und Nb zeigt ein deutlich schlechteren Widerstand gegenüber Oxidation. Zudem kommt es bei zunehmender Oxidation zur Abspaltung der Oxidschicht (Abbildung 37)
- Die höher Al legierte Schichtvariante aus Ti-61.5Al-3.8Mo weist die höchste Oxidationsbeständigkeit auf (Abbildung 37).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass sich die hoch Al-haltige Legierung Ti-61.5Al-3.8Mo nach derzeitigem Stand der Untersuchungen trotz der guten Oxidationsbeständigkeit für eine Beschichtung nicht eignet, da sich in der Schicht sehr spröde Phasen bilden, die durch die thermische Zyklisierung zu Rissbildungen führen. Die thermisch gespritzten Schichten auf Testkörpern für die Halogenbehandlung und den anschließenden mechanischen Tests wurden daher überwiegend mit den ebenfalls sehr stabilen Schutzschichten auf Basis von Ti-54Al-2Cr-2Nb (HVOF) sowie mit Al angereicherter Legierung Ti-51Al-2Cr-2Nb (CGS) erzeugt.

Eine thermische Behandlung der Schichten verbessert durch Diffusionsvorgänge die Haftung zum Substrat. Dies ist eine Eigenschaft, die als sehr positiv einzustufen ist, und bei anderen gespritzten Werkstoffkombinationen in der Regel nur durch Umschmelzen erreicht werden kann.

Höhere Al-Gehalte in den Schichten führen zu einem verbesserten Oxidationswiderstand. Der Schichtwerkstoff Ti-61.5-3.8Mo reduziert die Oxidationsrate gegenüber dem Substratmaterial um den Faktor 0,2. Es ergibt sich jedoch ein limitierender Faktor durch die Ausbildung von Sprödphasen, der im vorliegenden Vorhaben eine Eingrenzung auf das Schichtsystem Ti-54Al-2Cr-2Nb als beste Variante zur Folge hatte. Vor einer Halogenbehandlung reduziert das auf Ti-54Al-2Cr-2Nb basierende Schichtsystem die Oxidationsrate etwa um Faktor 0,6.

4.4 Einfluss der Fluorimplantation auf das Oxidationsverhalten der Ti-48Al-2Cr-2Nb Legierung

Um einen Oxidationsschutz für die TiAl-Legierung zu erreichen, wurde im Rahmen des Projekts die Anwendung des Halogeneffekts vorgesehen (Fluor-Behandlung der Oberfläche), um das Wachstum von stabilem Al_2O_3 anstelle von Mischoxiden zu fördern. Zwei Methoden zum Oberflächenfluorieren wurden verwendet: die Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI^3), und das Beschichten mit einer PTFE-haltigen Polymerlösung (Sprühprozess). Die Fluor-Behandlung ist ein zweiter Prozessschritt, der der Beschichtung mit Aluminium-reicherem Schichtwerkstoff folgt. In einem angeschlossenen Auslagerungsschritt unter O_2 -haltiger Atmosphäre sollte sich durch die bevorzugte Al_2O_3 -Bildung eine geschlossene Barriere gegen Sauerstoffdiffusion in die Ti_3Al -Phase des Substrats bilden.

Der Einfluss der F-Behandlung auf das Oxidationsverhalten von beschichteten Proben der GE-Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb Proben wurde intensiv untersucht. Nahezu alle eingesetzten Beschichtungsmethoden (CVD, PVD, HVOF, CGS) wurden im Rahmen des Projektes mit unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen überprüft. Die Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit und des Versprödungsverhaltens erfolgte unter den als Standardbedingungen festgelegten Bedingungen bei 900 °C an Luft für 100 Stunden. In Abbildung 38 ist der Einfluss der F-Behandlung auf das Oxidationsverhalten für CVD, PVD und HVOF) dargestellt.

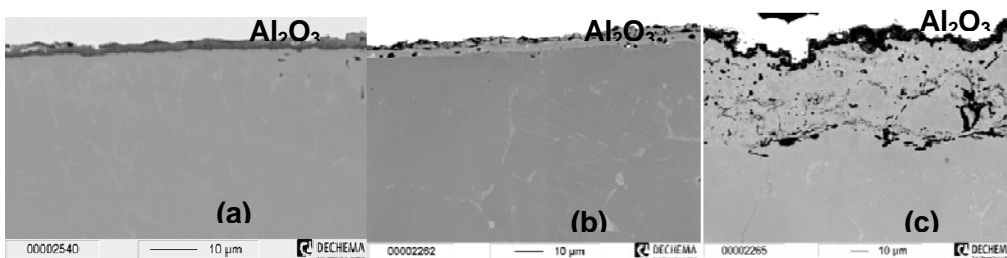


Abbildung 38: REM-Aufnahmen (Querschliffen) einer CVD-beschichteten (a), PVD-beschichteten (b) und HVOF-beschichteten (c) Ti-48Al-2Cr-2Nb Probe nach F-Behandlung und Oxidation an Luft bei 900 °C für 100 Stunden: Bildung der schützenden Aluminiumoxid-Deckschicht

Auf allen Proben ist anstelle der zuvor beobachtbaren, ca. 15 µm dicken Mischoxidschicht eine dünne (ca. 3 µm) und langsam wachsende Al_2O_3 -Deckschicht erzeugt worden. Nach den 100 Stunden Oxidationsbehandlung konnte keine Ablösung der oxidierten Schichtlagen festgestellt werden. Durch die Fluor-Behandlung werden bei hohen Temperaturen flüchtige Metallfluorid-Spezies erzeugt, Ti-Fluorid und Al-Fluorid, wobei der Partialdruck von Aluminium-Fluorid im

gegebenen Temperaturbereich höher ist als der von Titan-Fluorid. Somit diffundiert das Aluminium schneller an die Oberfläche und reagiert mit dem Sauerstoff, um dort stabiles Al_2O_3 zu bilden. Al_2O_3 hat bei hohen Temperaturen eine deutlich langsamere Wachstumskinetik als TiO_2 . Die Legierung ist somit gegen Oxidationsangriffe bis ca. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ geschützt, solange die Stabilität der Oxiddeckschicht gewährleistet ist.

Im Laufe des Projekts wurden verschiedene, für mechanische Versuche gefertigte und beschichtete Proben fluoriert, wobei Ionenimplantation (PI^3) und PTFE-Sprühen vergleichend untersucht wurden. Dadurch konnte der Einfluss der Fluorierungsmethode auf die mechanischen Eigenschaften des beschichteten Substrats nach Oxidation bestimmt und die Ermittlung einer guten Kombination von Parametern erleichtert werden. Kein Unterschied zwischen den F-Anwendungsmethoden konnte festgestellt werden, was die Dicke der gebildeten Al_2O_3 -Deckschicht betrifft (gleiche Oxidationskinetik).

Der Einfluss der Fluorimplantation auf die Oxidationskinetik ist in Abbildung 39 zu sehen. Neben einer nicht implantierten Probe wird das Oxidationsverhalten nach Fluorimplantation mittels beam line (Geradeausimplantation in einem elektrostatischen Beschleuniger) und PI^3 bei isothermer Oxidation in Luft bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ verglichen. Die Fluorimplantation führt zu einer dramatischen Verbesserung des Oxidationsverhaltens bei beiden Implantationsprozessen. Der Vorteil der PI^3 ist, dass neben solchen flachen Testproben auch entsprechend komplex geformte Geometrien allseitig homogen implantiert werden können.

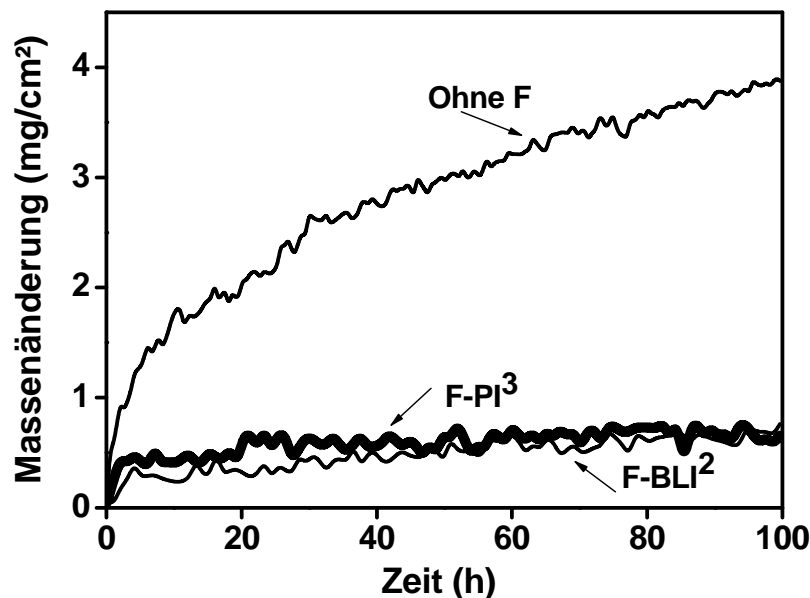


Abbildung 39: Masseänderung als Funktion der Oxidationszeit einer nicht implantierten und je einer mit beam line ionenimplantierten und einer PI^3 -Probe

Umfassende Tests und Optimierungen zeigten, dass die F-PI^3 -Behandlung die thermozyklische Oxidation bis zu Temperaturen von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ sowohl in trockener als auch in feuchter Umgebung sowie in SO_2 -haltiger Atmosphäre extrem verbessert. Weitere ermittelte Vorteile des PI^3 -Verfahrens sind:

Im PI³-Prozess können sowohl das Ausmaß der Oberflächenmodifizierung als auch die Tiefe der Fluorionenimplantation durch die Wahl der Prozessparameter optimiert und kontrolliert werden, so dass eine entsprechender Erhalt der Bulkmaterialeigenschaften des TiAl durch Minimierung der Oberflächenveränderung realisiert werden kann.

Der gesamte Prozess besteht aus einem einzigen Technologieschritt und ist voll kompatibel und integrierbar in andere Vakuum- bzw. Beschichtungsprozesse. Der Prozess ist exakt reproduzierbar und vom Zeit-, Energie- und Materialaufwand als sehr preiswert einzustufen. Die eigentliche Ionenimplantation mit einem Zeitaufwand von 10-20 Minuten weist gegenüber allen anderen Verfahren große Vorteile hinsichtlich Homogenität, Dosispräzision und Umweltfreundlichkeit auf.

Die fluorhaltigen Precursoren Difluormethan (CH₂F₂) und Siliziumtetrafluorid (SiF₄), gemischt mit Ar sind preiswerte und sparsam einsetzbare Rohstoffe, die erfolgreich für das Verfahren getestet und entwickelt wurden.

5 Mechanische Eigenschaften

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden Zugversuche und 4-Punkt-Biegeversuche an den hergestellten Proben durchgeführt. Des Weiteren fanden Nanohärtemessungen an der Randzone der Proben statt. Die Ergebnisse werden nachfolgend beschrieben.

5.1 Zugversuche

5.1.1 Zugversuche am Gussmaterial

Es wurden 6 Zugproben aus gegossenem und geHIPtem Material mit der Standard-Proben-Geometrie (3.5 mm Durchmesser) untersucht. Die Zugversuchskurven für diese Proben werden in Abbildung 40 gezeigt (schwarze Kurven). Zusätzlich enthält das Diagramm zwei Zugversuchskurven von entsprechend hergestellten Proben, die jedoch jeweils an Luft bei 700 °C für 1 h und 24 h oxidiert worden waren (m2418 und m2419). Vergleicht man die Kurven, so ist zu sehen, dass die Oxidation bei 700 °C die Duktilität deutlich reduziert und erkennbar die Spannung erhöht, bei der der Übergang von elastischer zu plastischer Verformung einsetzt. Die blaue Kurve wurde an einer Probe aufgenommen, deren oxidierte Oberflächenschicht nach dem Oxidieren bei 700 °C für 1 h durch Schleifen entfernt worden war. Diese Kurve zeigt deutlich, dass die Duktilität sich durch das Entfernen der Oberflächenschicht wieder erhöht hat. Aus dem Verlauf der Zugkurven lässt sich klar schließen, dass die Duktilitätsabnahme schon nach oxidierender Behandlung bei 700 °C stark ausgeprägt ist. Eine Reduzierung der Versprödungsneigung und somit eine Verbesserung der Duktilität können nur durch geeignete Oberflächenbehandlungen erfolgen.

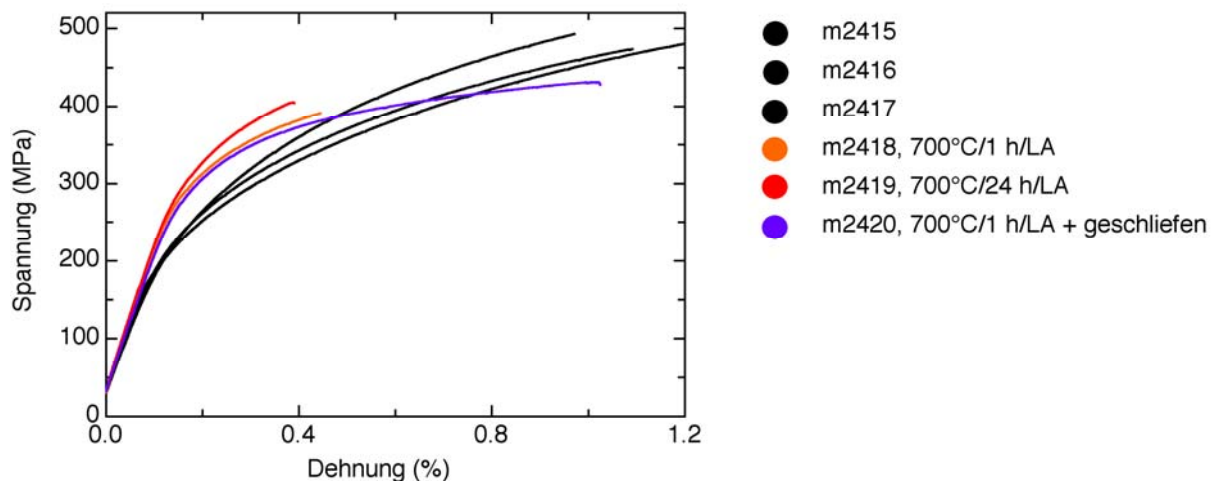


Abbildung 40: Raumtemperatur-Zugversuchskurven von Proben der Standard-Geometrie aus ACETAL-Ingotsmaterial im HIP-Zustand (schwarze Kurven) sowie Kurven von Proben aus demselben Material, wobei die Proben in Laborluft 1 h oder 24 h bei 700 °C oxidiert worden waren. Die blaue Kurve zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve einer Probe, die 1 h bei 700 °C oxidiert worden war, wobei die Oxid-Schicht auf der Oberfläche anschließend durch Schleifen entfernt wurde. Die Versuche wurden mit einer konstanten Dehnrates von $2,38 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ durchgeführt.

Auf Grund der Erhöhung der Fließgrenze nach der Hochtemperatur-Oxidation wurde entschieden, alle zylindrischen Probenrohlinge, die aus den Ingots für die Probenfertigung entnommen worden waren, einer Wärmebehandlung zu unterziehen. Diese Wärmebehandlung umfasste das Aufheizen auf 950 °C innerhalb von 2 h und das Halten bei dieser Temperatur für 6 h, gefolgt von einer Ofenabkühlung. Insgesamt wurden 80 Zugproben-Rohlinge wärmebehandelt und zu Zugproben weiterverarbeitet.

Die Zugversuche mit den fertigen Zugproben wurden weggesteuert bei Raumtemperatur mit einer anfänglichen Dehnrage von $2,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt (0.06 mm/min). Die Dehnung wurde für eine Messlänge von 50 mm mit einem Extensometer gemessen. Die gemessenen Zugversuchsdaten sind im Anhang aufgeführt. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der Weibullanalyse bewertet, welche im Folgenden beschrieben wird.

Will man für in Zugversuchen an N Proben gemessene plastische Dehnungen (ε_{pl}) eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angeben, muss man den einzelnen Messwerten zunächst eine Dehnungswahrscheinlichkeit F_i zuordnen. Dazu wird die Messreihe nach steigender plastischer Dehnung sortiert, die Werte werden von $i = 1$ bis N nummeriert. Der dabei entstehende Ordnungsindex bestimmt F_i : $F_i = (i - 0,5)/N$. Um die Weibull-Verteilung anschaulich nutzen zu können, wird sie mit den Beziehungen $y = \ln(\ln(1/1 - F_i))$ und $x = \ln(\varepsilon_{\text{pl}})$ graphisch dargestellt. Aus dem gebildeten Diagramm kann ein Weibull-Modul m (= lineare Steigung) bestimmt werden, der als Maß für die Streuung betrachtet werden kann. Ein großer Weibull-Parameter m bedeutet geringe Streuung.

Abbildung 41 zeigt ein Weibull-Diagramm der plastischen Dehnungen, die an nicht oxidierten Proben gemessen wurden. Das Diagramm enthält Daten von zwei unterschiedlichen Chargen (T1, T2), wobei die daraus gefertigten Zugproben leichte Unterschiede in der Probengeometrie (schärferer Übergangsbereich zwischen Messlängenbereich und Probenkopf bei T1) und einen geringen Unterschied im Probenvolumen innerhalb der Messlänge aufwiesen. Der Unterschied zwischen den gemessenen mittleren Dehnungen der beiden Probenchargen ist jedoch sehr gering und zeigt, dass die kleine Differenz im Volumen der beiden Probengeometrien keine signifikante Rolle spielt. Dies ist ein wichtiger Befund, da die Probengröße ein bedeutender Parameter bei der Weibullanalyse ist. Proben mit größerem Volumen brechen im Mittel bei geringerer Spannung und Dehnung, weil sie mit größerer Wahrscheinlichkeit Defekte mit kritischer Größe enthalten. Daher kann aus Abbildung 41 geschlossen werden, dass die Ergebnisse beider Probenchargen vergleichbar sind.

Die an Proben der Charge T2 gemessenen mittleren plastischen Dehnungen betragen 1,05 % für polierte und 1,11 % für raue Probenoberflächen. Demnach hat das Polieren der Oberflächen keinen signifikanten Einfluss auf die Raumtemperatur-Duktilität. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse für beide Oberflächenzustände zusammen in Abbildung 41 eingezeichnet

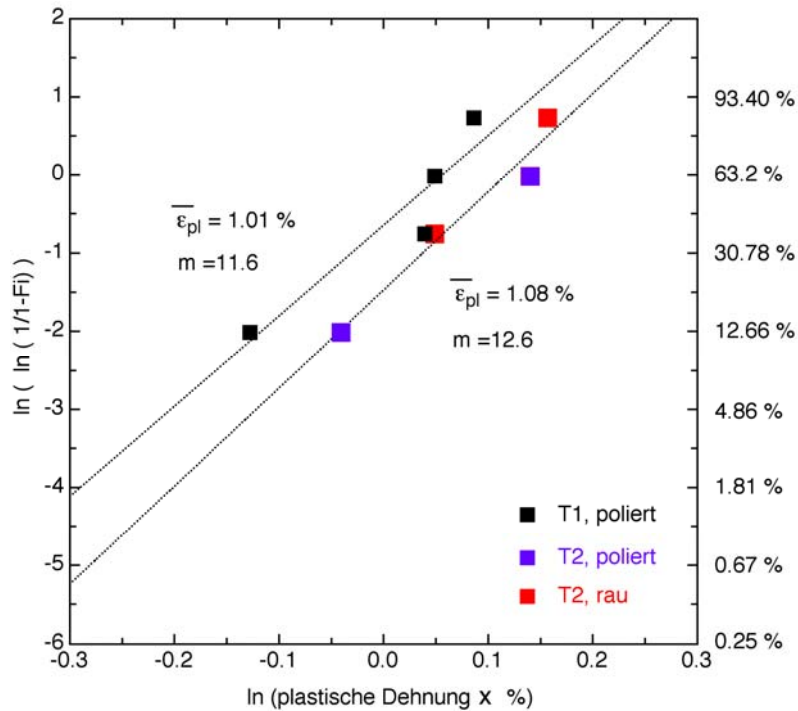


Abbildung 41: Weibull-Diagramm für die im Zugversuch gemessenen plastischen Dehnungen bei Raumtemperatur an Proben von zwei Chargen (T1 und T2) im Zustand nach HIP- und Anlassbehandlung. Die an Proben der Charge T2 bestimmten Ergebnisse wurden für die Oberflächenzustände rau und poliert als ein Datensatz betrachtet (Die ermittelte mittlere plastische Dehnung beträgt 1,08 %). Für die Auswertung wurden nur Ergebnisse von Proben berücksichtigt, die innerhalb der Messlänge brachen. Die Achse an der rechten Seite zeigt den ungefähren Wert von F_i als Prozentwert.

Im Folgenden werden mit Hilfe der Weibull-Darstellung die Auswirkungen der Nachbehandlungsschritte (Beschichtung, Ionenimplantation, Oxidation) auf das Maß der Versprödung beschrieben. Als Referenz dienen die Ergebnisse der zweiten Charge (T2), wobei der Oberflächenzustand rau und poliert wegen der geringen Unterschiede als ein Datensatz betrachtet wird. Als mittlere plastische Zugdehnung ergibt sich für diese Proben 1,05 %, der Weibull-Modul beträgt 12,8.

Eine Oxidation der Proben bei 900°C für 100 h resultiert in einem geringeren Weibull-Modul von 10,5 was einer größeren Streuung entspricht. Des Weiteren fällt die mittlere plastische Dehnung mit 0,57 % deutlich geringer aus als jene, die im Guss+HIP-Referenz-Zustand bestimmt wurde (1,05 %). Die oxidierte Probe mit der höchsten Dehnung liegt unter dem Dehnungsniveau, welches für mehr als 99,33 % aller Werte für den Guss+HIP-Zustand erwartet wird. Demnach ist die Versprödung des Materials durch die Oxidation signifikant.

Es wurden auch die plastischen Bruchdehnungen von Proben ermittelt, die sandgestrahlt wurden und in die Fluor mit Plasma-Ionenimplantation (F-PI³) implantiert wurde. Es zeigte sich, dass Sandstrahlen keinen Einfluss auf die Duktilität hat, während die Fluor-Implantation genauso wirkt wie eine Oxidationsbehandlung von 100 h bei 900 °C. Dieses Ergebnis ist überraschend, da sich in vorgezogenen Untersuchungen kein negativer Einfluss durch F-PI³-Ionenimplantation gezeigt hatte. Allerdings brach dort die Probe außerhalb der Messlänge, das Ergebnis ist somit nicht repräsentativ.

5.1.2 Zugversuche an CVD-beschichteten Proben

Bei den mit CVD beschichteten Zugproben zeigte sich, dass mittels Plasma-Ionenimplantation von Fluor (F-PI³) die mittlere plastische Dehnung mit 0,64 % lediglich geringfügig höher als im Zustand nach Oxidation beträgt. Allerdings brachen alle mit CVD+F-PI³ behandelten Proben (T1 Geometrie) außerhalb der Messlänge. Nach Oxidation der CVD-beschichteten und mit Fluor implantierten Proben reduzierte sich die mittlere Dehnung auf 0,43 %. Allerdings brachen auch hier alle Proben, bis auf eine Ausnahme, außerhalb der Messlänge. Fünf Proben mit T2-Geometrie wurden CVD-beschichtet und anschließend vor der Oxidation mit Fluor über das PTFE-Verfahren behandelt. Die Versprödung konnte im Vergleich zu oxidierten Proben nicht reduziert werden – eine Behandlung CVD + PTFE ist somit nicht schädlich, jedoch auch nicht vorteilhaft.

5.1.3 Zugversuche an PVD-beschichteten Proben

Zwei PVD-Beschichtungslegierungen, Ti-60Al-5Cr-5Si-2Y und Ti-62Al-5Si-2Y, wurden im Projekt verwendet. Die Ergebnisse für diese unterschiedlichen Beschichtungssysteme werden in Abbildung 42 und Abbildung 43 gezeigt.

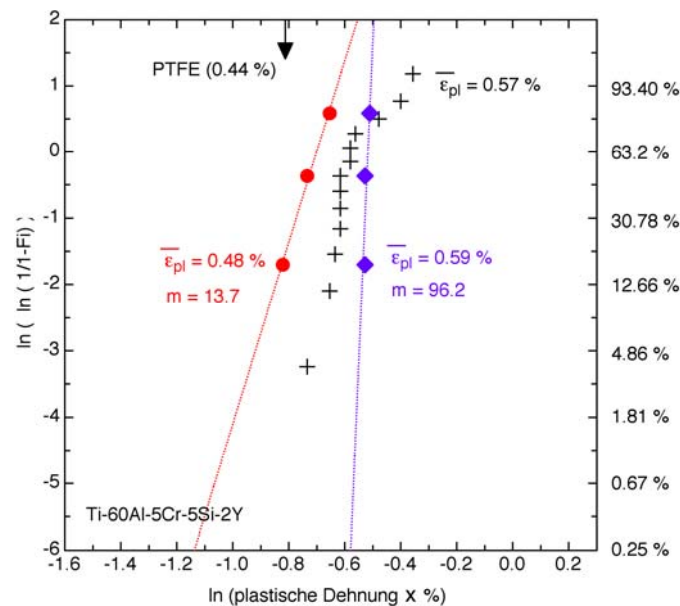


Abbildung 42: Ergebnisse für die mit Ti-60Al-5Cr-5Si-2Y PVD-beschichteten und dann mit Fluor F-PI³-implantierten Proben vor Oxidation (◆) sowie nach einer Oxidation bei 900 °C für 100 h (●). Die Bruchdehnung der vor der Oxidation mit PTFE- statt F-PI³ behandelten Probe wird durch den schwarzen Pfeil angezeigt. Die schwarzen Kreuze (+) zeigen die Ergebnisse für den Zustand Guss+HIP+Oxidation.

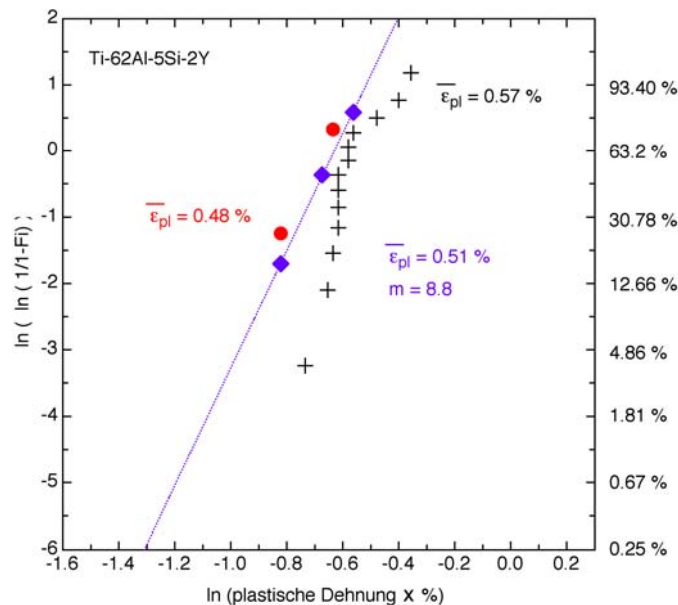


Abbildung 43: Ergebnisse für die mit Ti-62Al-5Si-2Y PVD-beschichteten und dann mit Fluor F-PI³-implantierten Proben vor Oxidation (◆) sowie nach einer Oxidation bei 900 °C für 100 h (●). Die schwarzen Kreuze (+) zeigen die Ergebnisse für den Zustand Guss+HIP+Oxidation.

Zunächst muss festgehalten werden, dass die mit PVD-Beschichtungen versehenen Proben nur wenige Tests umfassten und daher eine aussagekräftige Weibull-Analyse nicht möglich ist, was sich in dem ungewöhnlich hohen Weibull-Modul von 96,2 widerspiegelt. Sowohl Abbildung 42 als auch Abbildung 43 zeigen jedoch klar, dass eine PVD-Beschichtung, sowohl mit Ti-60Al-5Cr-5Si-2Y als auch Ti-60Al-5Si-2Y, gefolgt von Fluor-Implantation über F-PI³ oder über PTFE (für die Ti-60Al-5Cr-5Si-2Y-Beschichtung) die Raumtemperatur-Duktilität auf Werte reduziert, wie sie erreicht werden, wenn nur eine Oxidationsbehandlung angewandt wird. Nach Oxidation nimmt die Duktilität der Fluor-implantierten PVD-beschichteten Proben geringfügig weiter ab, obwohl diese Abnahme wegen der geringen Probenzahl nicht quantifiziert werden kann.

5.1.4 Zugversuche an HVOF-beschichteten Proben

Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse von nicht-oxidierten (◆) und oxidierten (◆) Zuständen der HVOF-beschichteten + F-PI³ implantierten Proben zusammen mit Ergebnissen von Proben im Zustand Guss+HIP+Oxidation (+).

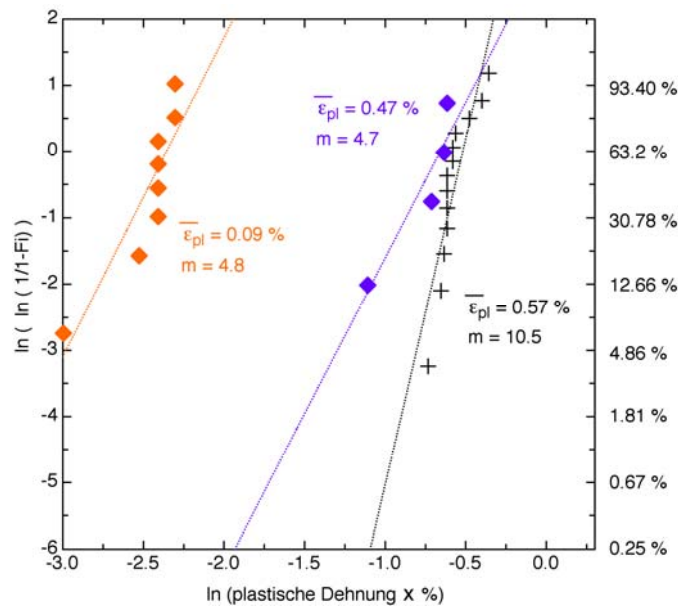


Abbildung 44: Ergebnisse von HVOF-beschichteten Proben. Die Proben waren sandgestrahlt und dann mit einer 200 μm dicken Beschichtung von Ti-54Al-2Cr-2Nb beschichtet worden, worauf Fluor mit dem F-PI³-Verfahren implantiert worden war. Die Proben wurden im implantierten (◆) als auch im Zustand nach Implantation und Oxidation (◆) getestet. Es werden außerdem die Ergebnisse für den Zustand Guss+HIP+Oxidation gezeigt (+).

Aus Abbildung 44 kann entnommen werden, dass die HVOF-Beschichtung gefolgt von Fluor-Implantation zu einer Versprödung führt, die vergleichbar mit dem oxidierten Referenzzustand ist. Das Sandstrahlen, welches eingesetzt wurde, um die Oberflächen aufzurauen und die Haftung zwischen Beschichtung und Probe zu verbessern, ist nicht die Ursache der Versprödung, da die sandgestrahlte Probe ohne Beschichtung (Test-Nr. 2131) eine ähnliche Dehnung aufwies wie die des Guss+HIP-Zustands. Da der Zustand nach HVOF-Beschichtung ohne Fluor-F-PI³-Implantation nicht getestet wurde, kann nicht festgestellt werden, ob die HVOF-Beschichtung allein oder zusammen mit der Fluor-Implantation die Versprödung verursacht. Nach der Oxidation waren die HVOF-beschichteten und F-PI³-implantierten Proben mit einer mittleren plastischen Dehnung von 0,09 % ausgesprochen spröde. Dieser Wert entspricht nur mehr einem Fünftel der Dehnung im Zustand Guss+HIP+Oxidation.

5.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Zugversuchen

Zur besseren Übersicht sind alle relevanten Ergebnisse für die aus den Zugversuchen ermittelten plastischen Dehnungen im folgenden Diagramm Abbildung 45 dargestellt. Zusammenfassend lässt sich zu den Ergebnissen aus den Zugversuchen sagen, dass eine Beschichtung und Fluorimplantation sowohl bei der CVD- als auch bei der PVD-Beschichtung (für die Legierung Ti-60Al-5Cr-5Si-2Y) zu einer merklichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Bei einer der Fluorimplantation folgenden Oxidation schneiden die PVD-Beschichtungen am besten ab. Die HVOF-beschichteten Proben weisen im Vergleich hierzu eine um ca. Faktor 5 geringere plastische Dehnung auf. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Werte der unbeschichteten Proben (Guss+HIP) getrennten, nicht aufeinanderfolgenden Behandlungsschritten zuzuordnen sind.

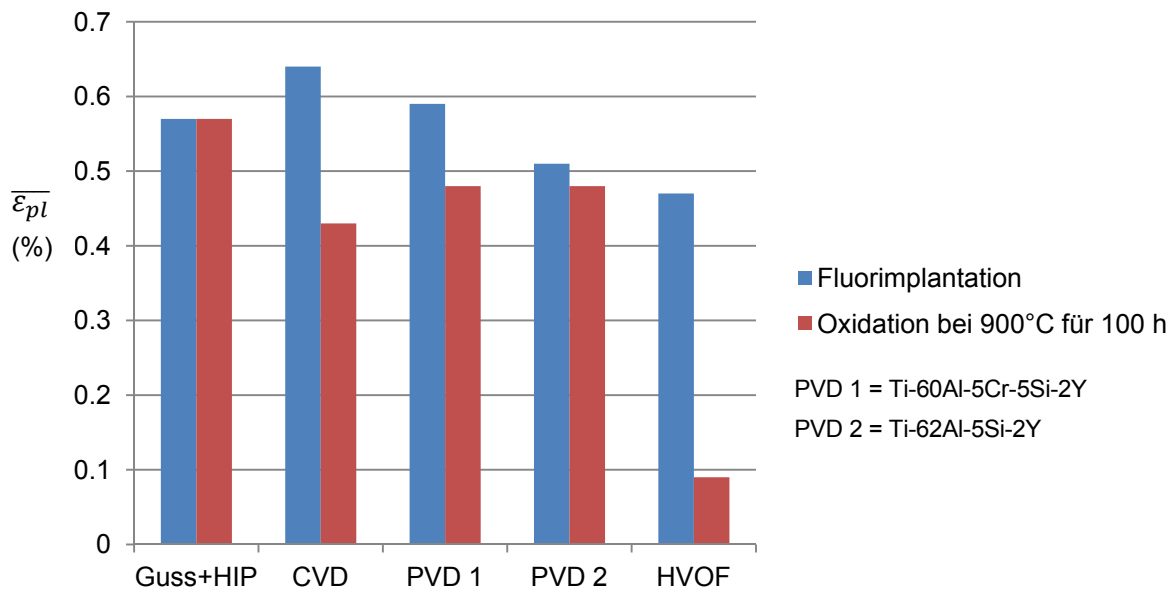


Abbildung 46: Mittlere plastische Dehnungen aller Zugversuche, rot: anschließende, der Implantation folgende Oxidation (Ausnahme: Guss+HIP, hier: voneinander unabhängige Versuche)

5.2 4-Punkt-Biegeversuche

Eine 4-Punkt-Biegetestapparatur mit Schallemission wurde für die Bewertung der Versprödung des TiAl-Substrats und der Wirkung der zweistufigen Oberflächenbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften des Substrats genutzt. Im 4-Punkt-Biegeversuch werden die Proben gleichzeitig unter Druck- und Zugspannungen beansprucht. Dies ermöglicht eine komplette mechanische Charakterisierung, sowohl vor als auch nach Oxidation. Durch die gleichzeitige Erfassung der Schallemission in der Probe werden wichtige Informationen zum Oxidschichtverhalten (Haftung, Versagen) und zur Rissausbreitung in der Probe während des Tests geliefert.

5.2.1 4-Punkt-Biegeversuche an unbeschichteten Proben

Zunächst wurde die oxidationsbedingte Versprödung der unbeschichteten GE-Legierung nach Oxidation untersucht. Durch die Sauerstoffdiffusion in die Ti-reiche Phase und Reaktion bei Hochtemperatur werden die Titanaluminide versprödet. Diese Versprödung wurde an der Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb durch 4-Punkt-Biegemessungen vor und nach 100 Stunden Auslagerung an Luft bei 900°C untersucht. Die Messkurven sind in Abbildung 47 dargestellt.

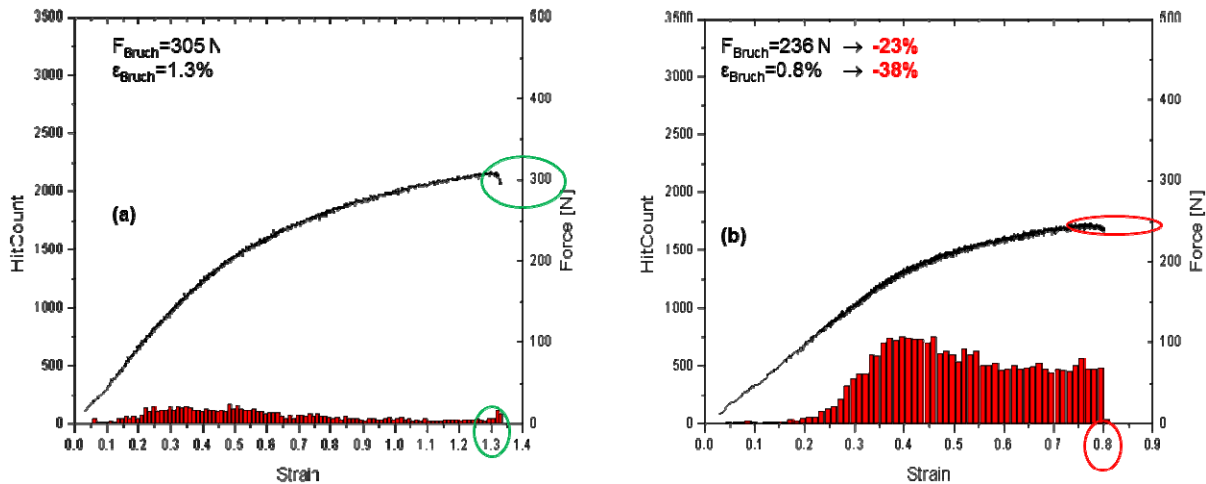


Abbildung 47: Biegekurve (Kraft vs. Dehnung) mit Schallemissionsspektrum von einer 4-Punkt-Biegeprobe aus Ti-48Al-2Cr-2Nb vor (a) und nach (b) 100 h Oxidation an Luft bei 900 °C: Verlust an mechanischen Eigenschaften nach Oxidation (strukturelle Versprödung von TiAl)

Vor Auslagerung versagt die Ti-48Al-2Cr-2Nb Legierung bei 305 N Kraft mit einer Duktilität von 1,3%. Nach 100 Stunden Oxidation bei 900°C und Abkühlung versagen dieselben Proben deutlich früher, bei 236 N, und weisen darüber hinaus eine starke Reduzierung der Duktilität auf, mit jetzt nur mehr 0,8% Bruchdehnung. Die oxidationsbedingte Legierungsversprödung kann unter diesen Bedingungen mit einem Festigkeitsverlust von 23% und einem Duktilitätsverlust von 38% angegeben werden. Dieser Verlust an strukturellen Eigenschaften macht den technischen Einsatz der Ti-48Al-2Cr-2Nb Legierung nach Auslagerung unmöglich. Der Einfluss der Temperatur auf die Versprödung wurde ebenfalls untersucht. 4-Punkt-Biegeproben wurden 100 Stunden an Luft bei Temperaturen von 600°C, 900°C und 1000°C ausgelagert und getestet. Der Verlust der mechanischen Eigenschaften nach Oxidation in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 48 gezeigt.

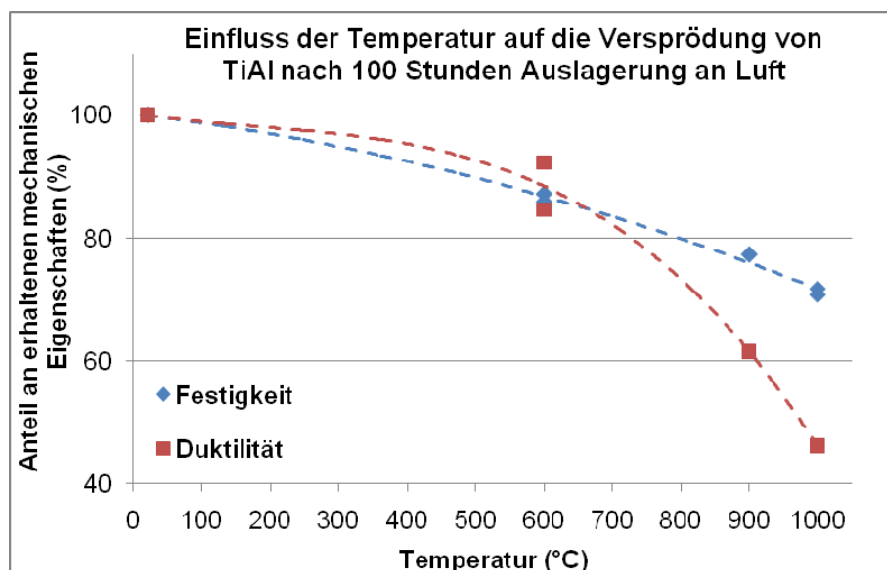


Abbildung 48: Quantifizierung der Versprödung der Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb (prozentualer Anteil an ursprünglicher Festigkeit und Duktilität) nach 100 Stunden Oxidation als Funktion der Auslagerungstemperatur: Beschleunigung der Versprödung mit zunehmender Temperatur

Geringe Festigkeits- und Duktilitätsverluste, zwischen 5% und 10%, werden bei 600°C beobachtet. Eine starke Beschleunigung der Versprödung ist allerdings oberhalb von 700°C zu sehen. Nach 100 Stunden bei 1000°C hat die Legierung 28% ihrer ursprünglichen Festigkeit und 55% ihrer Duktilität eingebüßt.

5.2.2 4-Punkt-Biegeversuche an fluorimplantierten Proben

Insgesamt wurden CVD-Schichten im Bereich von 1 µm bis 3 µm pro Beschichtungsstufe, 5 µm dicke PVD-Schichten auf verschiedenen Targets (mit und ohne Silizium), 80 µm dicke HVOF-Schichten und 40 µm dicke Kaltgas-gespritzte Rein-Al-Schichten auf 4-Punkt-Biegeproben hergestellt und getestet. Alle Beschichtungen wurden mit einer Fluorierung der Oberflächen nachbehandelt, entweder via PTFE-Sprühen oder im PI³-Verfahren. Nach Oxidation an Luft bei 900 °C für 100 Stunden wurde in der 4-Punkt-Biegeanlage geprüft. Somit konnte ein direkter Vergleich der mechanischen Eigenschaften des unbeschichteten Substratwerkstoffs unter Biegebeanspruchung mit den oberflächenmodifizierten Proben erfolgen. Das Ziel war es, quantifizierbare Größen für die Wirkung der Behandlungsmethoden auf die Versprödungsneigung der GE-Legierung zu ermitteln.

Das Diagramm in Abbildung 49 fasst die Ergebnisse der 4-Punkt-Biegeversuche für alle getesteten Systeme zusammen. Die Messdaten sind als prozentualer Anteil der ursprünglichen Festigkeit (Abszisse) und Duktilität (Ordinate) aufgetragen, welche nach Oxidation erhalten wurden: 1 entspricht 100% (Idealfall, keine Versprödung), 0,7 entspricht dem Erhalt von 70% der ursprünglichen, vor Oxidation vorhandenen mechanischen Eigenschaften. Die Werte für Versprödung ohne Beschichtung betragen 77 % für die Festigkeit und 62 % für die Duktilität. Diese beiden Werte beschreiben die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der reinen GE-Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb nach 100 Stunden bei 900°C.

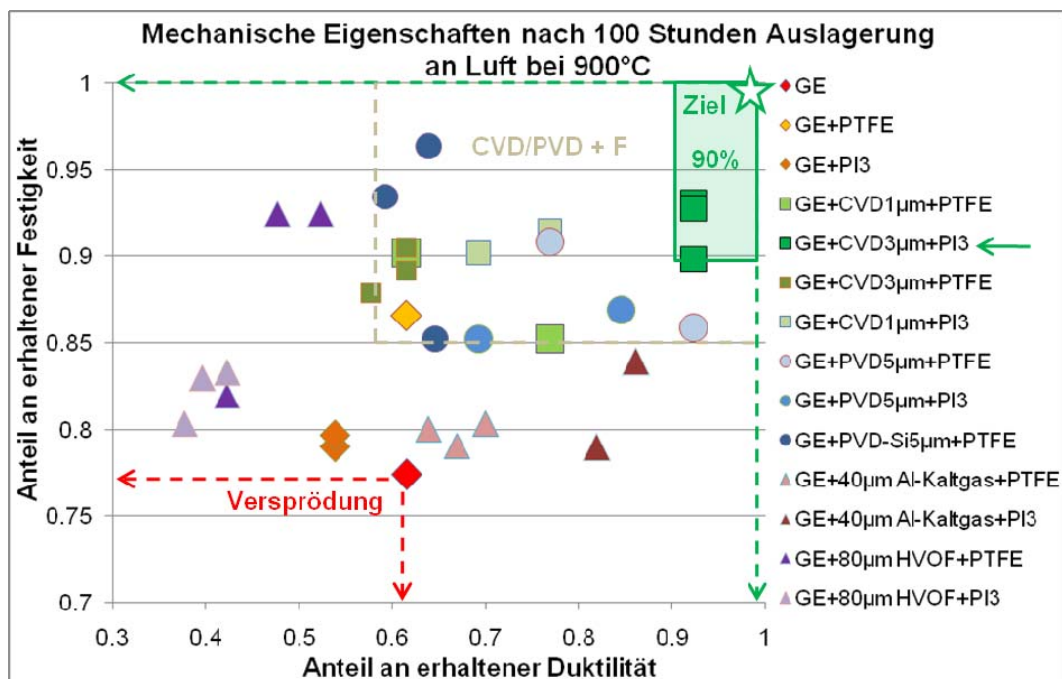


Abbildung 49: Prozentualer Erhalt der mechanischen Eigenschaften des Ti-48Al-2Cr-2Nb Substrats in 4-Punkt-Biegeversuchen nach 100 Stunden Oxidation bei 900°C an Luft als Funktion im Vergleich zu beschichteten + F-behandelten Proben. Das beste Ergebnis erzielt die Kombination 3 µm CVD + F-PI³ mit >90% an verbliebener Festigkeit und Duktilität.

Die erzielten Resultate für die einzelnen Beschichtungen und Oberflächenbehandlungen weisen eine starke Streuung auf. Die Messwerte bewegen sich im Bereich zwischen den Werten für das unbeschichtete Material und der idealen Zielgröße 100 % (Ausgangswert, keine Versprödung nach Oxidation). Wenn lediglich ein Fluorieren der Substratoberfläche (ohne Beschichtung) durchgeführt wird (orange und gelbe Rautensymbole), erhöht sich die Biegebruchfestigkeit der Legierung um bis zu 9% im Vergleich zur unbehandelten Legierung, die Duktilität wird jedoch nicht verbessert bzw. verringert sich im Vergleich um bis zu 8%.

Die thermisch gespritzten Proben (Dreiecksymbole) zeigen ein sehr uneinheitliches Verhalten. Einerseits können PTFE-behandelte HVOF-Schichten über 90 % der ursprünglichen Festigkeit aufweisen, die Duktilität nimmt jedoch gleichzeitig stark ab. Umgekehrt erhalten mit Aluminium beschichtete, ionenimplantierte CGS-Proben über 80 % der Duktilität (Steigerung um >30 % gegenüber unbeschichtet) verlieren jedoch deutlich an Festigkeit. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte das bereits während des Beschichtungsvorgangs eingebaute Oxid sein. Hier kann eine Mobilisierung und Diffusion des Sauerstoffs in das Substrat stattfinden, die durch die oberflächennahe Halogenierung nicht beeinflussbar ist.

Wesentlich bessere Resultate werden mit den PVD- (runde Symbole) und den CVD-Schichten (Quadrate) erreicht. Auch hier ist zwar eine relativ große Streuung gegeben, die verbliebene Festigkeit liegt jedoch in allen Fällen bei über 85 % des Ursprungswertes. Gleichzeitig gibt es jedoch auch hier vielfach, insbesondere bei den PTFE-behandelten Proben, Einbußen in der Duktilität.

Unter allen getesteten Kombinationen zeigt eine 3 µm dicke CVD-Beschichtung zusammen mit einer F-PI³ Behandlung die meist versprechenden Ergebnisse. In diesem Fall bleiben gleichzeitig über 90% der Festigkeit und der Duktilität nach Oxidation erhalten. Dieses Ergebnis wurde durch mehrere Proben bestätigt und zeigt ein interessantes Potential für den Erhalt der mechanischen Eigenschaften von TiAl-Bauteilen bei Hochtemperaturbetrieb.

5.2.3 Zusammenfassung der 4-Punkt-Biegeversuche

Die Wirkung aller Schichtsystemen auf die mechanischen Eigenschaften der Ti-48Al-2Cr-2Nb Legierung nach Oxidation wurde in 4-Punkt-Biegeversuchen untersucht und bewertet. Es konnte gezeigt werden, dass die Kombination einer PVD- oder CVD-Beschichtung mit dem Halogeneffekt die sauerstoffbedingte Versprödung der TiAl-Legierung deutlich reduziert und gleichzeitig Oxidationsschutz bietet. Die Kombination Schicht + Halogeneffekt verbessert das mechanische Verhalten des TiAl-Substrats und zeigt keine negative Wirkung auf deren Eigenschaften. Die Kombination einer mindestens 3 µm dicken CVD-Schicht mit einer F-PI³ Behandlung erhält bis 90% der Legierungseigenschaften nach Oxidation. Dies ist eine signifikante Verbesserung der Eigenschaften durch eine Oberflächenbehandlung. Wie bei den Zugversuchen bereits beobachtet, zeigen HVOF-Beschichtungen keine eindeutige Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Die Ergebnisse aus den 4-Punkt-Biegeversuchen befinden sich damit im Einklang mit den Messergebnissen aus den Zugversuchen.

5.3 Nanohärtemessung der Randzone

Parallel zu der Untersuchung der makroskopischen Versprödung der TiAl-Legierung wurde die Versprödung der Metallrandzone nach Oxidation auch mittels eines Nanohärtetesters

untersucht (siehe Abbildung 50). Die Sauerstoffdiffusion bei hohen Temperaturen führt zu Veränderungen in der Metallrandzone, die einen direkten Einfluss auf die Bauteilversprödung hat. Es galt zu untersuchen, inwieweit diese Veränderungen durch Nanohärteprüfungen erfasst werden können. Durch die Härtemessung in Randzonen können unter Umständen Änderungen (nach Beschichten, nach Oxidation) detektiert werden, die es erlauben nötige Anpassungen in Beschichtungs- und Nachbehandlungsschritten vorzunehmen (z. B. weitere Aluminium-Anreicherung, Erhöhung der Schichtdicke oder Reduzierung der Abscheidetemperaturen).

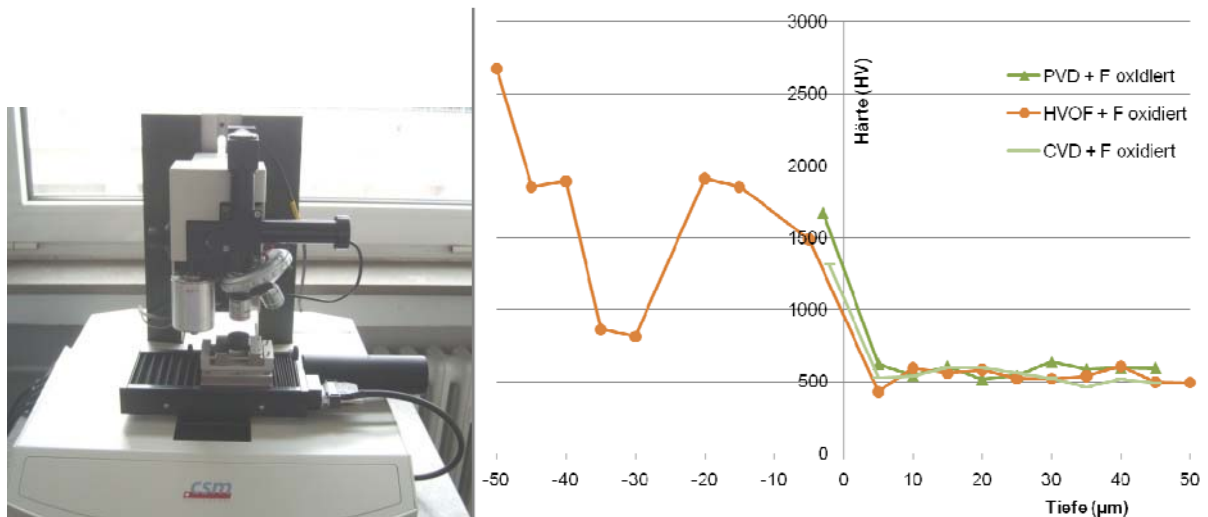


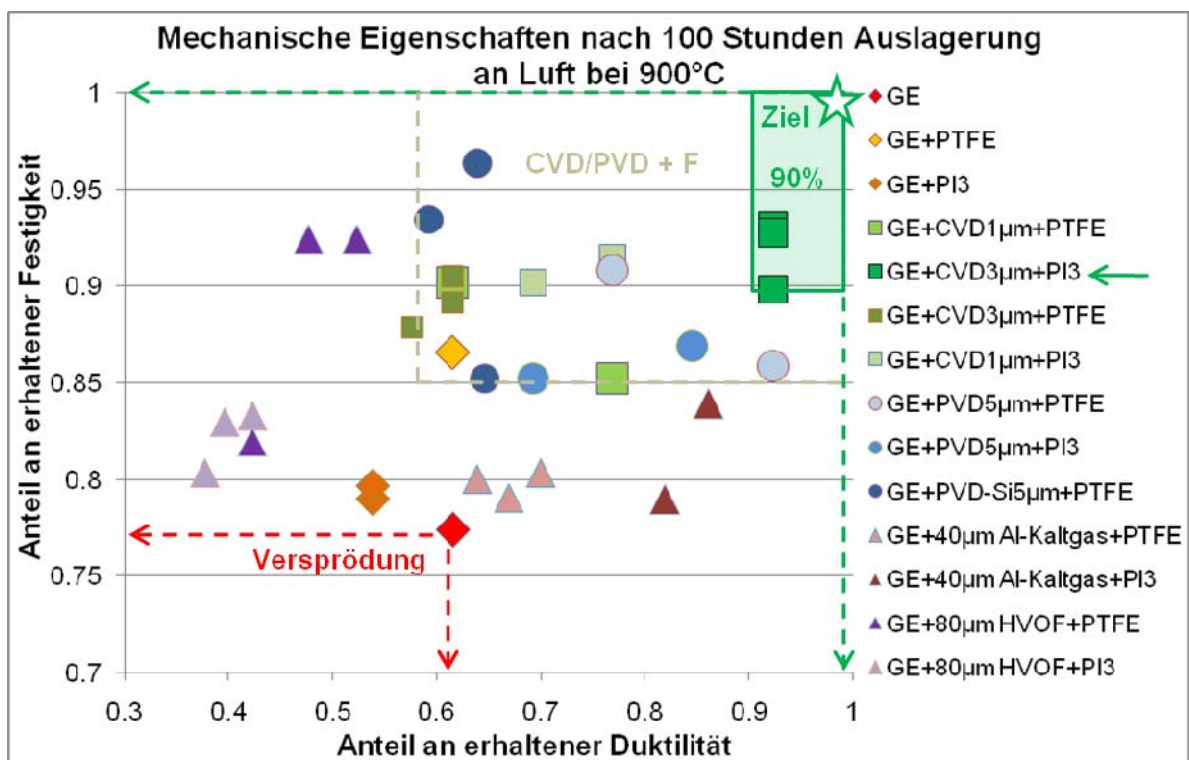
Abbildung 50: CSM Nanohärteprüfer und gemessene Nanohärte im Randzonenbereich von CVD-, PVD- und HVOF-beschichteten Proben nach F-Behandlung und Oxidation (Luft, 900°C, 100h)

Die an den unterschiedlichen Schichtmodifikationen vorgenommenen Nanoindenterprüfungen zeigen eine leichte Aufhärtung der Randzone nach Herstellung der Beschichtungen (CVD, PVD und HVOF). Diese wird möglicherweise durch vom Schichtwachstum induzierte Spannungen erzeugt, resultiert jedoch nicht in einer Härteänderung der Randzone nach Oxidation (Abbildung 50). Es wurde über die Härtemessungen keine Sauerstoffdiffusion in das Substrat oder in der Randzone nachgewiesen. Lediglich die Härtezunahme am Übergang zum Schichtwerkstoff ist deutlich messbar.

6 Zusammenfassung

Die nachstehende Abbildung (identisch zu Abbildung 49) zeigt noch einmal im Überblick den Einfluss des Beschichtungstyps und der Nachbehandlung auf die Eigenschaften der Ti-48Al-2Cr-2Nb Legierung nach Oxidation. Im Vergleich zum degradierten Zustand der unbeschichteten Probe nach Oxidation (rotes Rautensymbol) haben die mit Fluorbehandlung versehenen Beschichtungen folgende Auswirkungen:

- Die 80 μm HVOF-Beschichtung verbessert die Festigkeit um bis zu 16%, jedoch reduziert sich gleichzeitig die Duktilität um bis zu 20%.
- Die 40 μm Kaltgas-Aluminiumspritzebeschichtung verbessert die Festigkeit um bis zu 9 % und führt gleichzeitig zu einer deutlichen Erhöhung der Duktilität um bis zu 24%.
- Bei den CVD- und PVD-Proben bleiben zum Teil mehr als 90% der ursprünglichen Festigkeit erhalten.
- Die PVD-Schichten sind ähnlich wie bei den thermisch gespritzten Schichten die Zunahme an Biegefestigkeit gekoppelt mit einer Abnahme an Duktilität.
- Die höchsten Werte erreicht eine CVD-Schicht nach Ionenimplantation



Zusammenfassend lässt sich für die im Rahmen des ACETAL-Projekts durchgeführten Untersuchungen folgendes Fazit ziehen:

- In allen Prozessstufen der Legierungsherstellung und -nachbehandlung, der mechanischen Bearbeitung und der Beschichtungstechniken ist größte Sorgfalt geboten, um Qualitätsstandards erfüllen zu können.
- Die verwendeten Charakterisierungsmethoden eignen sich gut, um die Auswirkungen von Degradationserscheinungen durch Versprödung zu erfassen. Es ist jedoch insbesondere bei den Zugversuchen zum Teil eine große Streuung der Messdaten zu feststellen, die nicht in einfacher Weise erklärbar sind.
- Die Auswirkungen der Sauerstoffdiffusion auf die Werkstoffversprödung ist eindeutig und schon durch begrenzte Randzoneneffekte gegeben. Die Phänomenologie der Versprödung bedarf jedoch noch weiterer Abklärung.
- Die positive Wirkung einer Oberflächenbehandlung mit Al-angereicherten Schichten in Verbindung mit dem F-Effekt auf die mechanischen Eigenschaften der GE-Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb konnte eindeutig nachgewiesen werden. Sie resultiert in einer deutlichen Reduzierung der sauerstoffbedingten Versprödung des TiAl bei Testbedingungen von 900 °C an Luft.
- Die Sauerstoffdiffusion in das TiAl-Substrat wird vor allem durch PVD- und CVD-Schichten mit Halogenierung effektiv reduziert. Bei thermisch gespritzten Schichten sind weitere Entwicklungsstufen notwendig.
- Die Kombination einer 3 µm dicken CVD-Schicht mit F-PI³-Behandlung resultiert in einem signifikanten Erhalt der mechanischen Eigenschaften der GE-Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb. Anhand von 4-Punkt-Biegemessungen konnte gezeigt werden, dass über 90% der Substrateigenschaften nach Oxidation erhalten bleiben.

Die Ergebnisse belegen einen deutlichen Fortschritt in der Reduzierung der Versprödungsneigung. Es wird jedoch auch deutlich, dass noch ein hoher Forschungsbedarf besteht, um das grundlegende Verständnis zu verbessern und um weitere Fortschritte in die Wege leiten zu können.

7 Literatur

- [1] G. Sauthoff, "Titanium Aluminides and Related Phases", in *Intermetallics*, Weinheim Wiley-CH, 1995, S14-38.
- [2] C. Leyens, M. Peters; "Titanium and Titanium Alloys", Wiley-VCH, Weinheim 2003
- [3] J. Schuster and M. Palm, *J. Phase Equil. And diff.*, 27(3) (2006)
- [4] M. Thomas, O. Berteaux, F. Popoff, M.-P. Bacos, A. Morel, B. Passilly, V. Ji, *Intermetallics*, 14(10-11) (2006) 1143-1150
- [5] C. Leyens, *Oxidationverhalten und Oxidationsschutz von Titanlegierungen und Titanaluminiden*, Weinheim, Wiley-CH 82002) 197-243
- [6] H.J. Seifert, A. Kussmaul, F. Aldinger, *J. of Alloys and Compounds*, 317–318 (2001) 19-25
- [7] P.J. Masset, M. Laurent, M. Schütze, *Defect and Diffusion Forum*, 289-292 (2009) 397-404
- [8] 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
- [9] T.T. Cheng, M.R. Willis, I.P. Jones, *Intermetallics* 7(1999) 89–99.
- [10] V. Shmet, M. Yurechko, A.K. Tyagi, W.J. Quadackers, L. Singheiser, *Gamma TitaniumAluminides 1999*, in: Y.-W. Kim, D.M. Dimiduk, M.H. Loretto (Eds.), *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1999, pp. 783–790.
- [11] B. G. Kim, G. M. Kim, C.J. Kim, *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995) 1117–1125
- [12] Y. Wu, K. Hagihara, Y. Umakoshi, *Intermetallics* 13 (2005) 879–884
- [13] P.J. Masset, M. Schütze, *Adv. Eng. Mater.*, 10(7) (2008) 666-674
- [14] A. Donchev, H.-E. Zschau, M. Schütze in "Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century", Hrsg. E. Brilas, P.-L. Cabot, *Publ. Universidad de Barcelona* (2004) 1097-1123
- [15] M. Schütze Recent advances in the understanding of the halogen effect in the oxidation of intermetallic titanium aluminides in "High temperature corrosion and materials chemistry V: Proceedings of the International Symposium of the Electrochemical Society", Hrsg. E. Opila, J.W. Fergus, T. Maruyama, J. Mizusaki (2005) 1-15
- [16] S.L. Draper und D. Isheim, *Intermetallics* 22 (2012), 77

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

- P.J. Masset, L. Bortolotto, G. Wolf, M. Schütze, „Vermeidung der Versprödung von Legierungen auf Basis TiAl mittels Beschichtungen mit funktionellen Eigenschaften um die mechanischen Eigenschaften zu erhalten“, Informationstagung Turbomaschinen, Frühjahr 2012, Bad Neuenahr, Heft R559 (2012) 57-77.
- B. Pelic, D. Rafaja, P.J. Masset, H.J. Seifert, L. Bortolotto, M. Schütze, G. Wolf, I. Loeh, „Corrosion behaviour of Ti-48Al-2Nb-2Cr alloys“, Defect and Diffusion Forum, 323-325 (2012) 301-307.
- L. Bortolotto, M. Galetz, M. Schütze, P. Masset, „Advanced coatings to suppress environmental embrittlement of TiAl alloys: oxidation behavior and mechanical properties of surface-treated specimens“ Proc. 8th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM2012), Les Embiez, 20-25 May 2012
- L. Bortolotto, M. Galetz, P.J. Masset, M. Schütze, „Advanced coatings to suppress environmental embrittlement of TiAl alloys: oxidation behavior and mechanical properties of surface-treated specimens“, Oxidation of Metals (eingereicht)
- P.J. Masset, F. Bleicher, L. Bortolotto, G. Geiger, A. Kolitsch, C. Langlade, J. Paul, B. Pelic, F. Pyczak, D. Rafaja, P. Schumacher, M. Schütze, G. Wolf, R.A. Yankov, „Improvement of the resistance of titanium aluminides to environmental embrittlement“, ECS Transactions (2012) – in Vorbereitung.

Konferenzbeiträge

- P.J. Masset, L. Bortolotto, L. Charpentier, M. Schütze, H. J. Seifert, „Development of coatings on titanium aluminide alloys using chemical and physical deposition methods“, TMS2011, San Diego (USA) - Präsentation.
- B. Pelic, L. Charpentier, P.J. Masset, H.J. Seifert, „Corrosion behaviour of advanced coatings for TiAl-alloys“, DIMAT 2011, Dijon (France) – Präsentation.
- B. Pelic, L. Bortolotto, C. Langlade, D. Rafaja, M. Schütze, H.J. Seifert, G. Wolf, P.J. Masset, „Development and characterization of advanced coatings for TiAl alloys“, Euromat 2011, Montpellier, France (12-15.9.2011) – Poster.
- L. Bortolotto, B. Pelic, C. Langlade, D. Rafaja, M. Schütze, H.J. Seifert, G. Wolf, P.J. Masset, „Characterisation of oxidation protective coatings for titanium aluminides“, 4th International Conference on TiAl Alloys (14-16.9.2011) – Präsentation.
- P.J. Masset, „ACETAL: recent progress on the development of advanced coatings for titanium aluminides“, 4th International Conference on TiAl Alloys, Nuremberg, Germany (14-16.9.2011) – Präsentation.
- P.J. Masset, FVV-Frühjahrstagung 2012, 29. März 2012 in Bad Neuenahr. Präsentation
- P.J. Masset, Präsentation im Rahmen des TITAN-Arbeitskreis, 3. Mai 2012 in Frankfurt/Main.
- L. Bortolotto, M. Galetz, M. Schütze, P. Masset, „Advanced coatings to suppress environmental embrittlement of TiAl alloys: oxidation behavior and mechanical properties of surface-treated specimens“, Proc. 8th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez, 20-25 May 2012 - Poster
- P.J. Masset, Präsentation im Rahmen des Monitoring-Treffens (CORNET-Programm), 14. Juni 2012 in Berlin.

- P.J. Masset, Präsentation im Rahmen des Hochtemperaturkorrosion-Arbeitskreis, 3. Juli 2012 in Frankfurt/Main.
- R.A. Yankov, A. Kolitsch, J. von Borany, L. Bortolotto and M. Schütze, "Combination of a chemical vapor deposition coating and plasma immersion ion implantation of fluorine for oxidation protection and suppression of oxygen embrittlement in titanium aluminide alloys", 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, September 10–14, 2012, Garmisch-Partenkirchen, Germany - Poster
- P.J. Masset, F. Bleicher, L. Bortolotto, G. Geiger, A. Kolitsch, C. Langlade, J. Paul, B. Pelic, F. Pyczak, D. Rafaja, P. Schumacher, M. Schütze, G. Wolf, R.A. Yankov, „Improvement of the resistance of titanium aluminides to environmental embrittlement“, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME 2012), Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, Honolulu, Hawaii, October 7–12, 2012, USA. – Präsentation.

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

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 Allianz Forschung Industrie „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle sehr herzlich gedankt sei.

Anhang

Tabelle 9: Ergebnisse von Zugversuchen. "T1" und "T2" bezeichnen die Probengeometrie. "Pol" (poliert), "rau" und "gestrahlt" bezeichnen jeweils die Oberflächenqualität der Proben vor der Oberflächenbehandlung. "G" und "K" bezeichnen jeweils, ob die Proben im Bereich der Messlänge (G) oder außerhalb (K) gebrochen sind.

Zustand	Test Nr	Proben Nr./Geometrie	Oberflächen-zustand	Bruchstelle	σ_f (MPa)	ϵ_{pl} (%)	
Guss + HIP	2086	O/U1 ()	Pol	G	390.3	1.04	
	2090	T1	Pol	G	388.0	0.88	
	2095	O/U1 (20)	Pol	G	384.1	1.05	
	2098	T1	Pol	K	394.4	1.05	
	2114	O/U3 (21)	Pol	G	358.7	1.09	
	2087	T1	rau	G	377.5	1.05	
	2091	O/U3 (25)	Pol	G	362.1	0.96	
	2113	T1	Pol	G	357.3	1.15	
	2115	O/U2 (24)	rau	G	363.2	1.17	
		21/1					
		T2					
		21/2					
		T2					
		18/2					
		T2					
	22/1						
	T2						
Guss + HIP + Oxidation 900°C/100 h	2092	O/U1 (24)	Pol	G	327.8	0.54	
	2097	T1	Pol	G	333.5	0.56	
	2099	O/U2 (19)	Pol	K	342.8	0.60	
	2101	T1 O/U4 (25)	Pol	K	334.8	0.60	
	2103	T1	Pol	G	341.6	0.56	
	2104	O/U3 (18)	Pol	G	332.4	0.48	
	2106	T1	Pol	G	328.8	0.54	
	2107	O/U2 (17)	Pol	G	337.4	0.70	
	2109	T1	Pol	G	319.8	0.54	
	2112	O/U2 (22)	Pol	G	319.8	0.54	
	2112	T1	Pol	G	328.4	0.67	
	2088	O/U4 (21)	Pol	G	337.8	0.54	
	2093	T1	rau	G	344.9	0.53	
	2102	O/U2 (20)	Pol	G	339.0	0.52	
	2105	T1	Pol	G	338.8	0.57	
	2108	O/U3 (23)	rau	K	330.6	0.63	
	2111	T1	rau	G	326.5	0.62	
		O/U2 (16)					
		T1					
		24/4					
		T2					
		20/3					
		T2					
		23/4					
		T2					
		24/2					
		T2					
	19/4						
	T2						
	18/1						
	T2						

Zustand	Test Nr	Proben Nr./Geometrie	Oberflächen-zustand	Bruchstelle	σ_f (MPa)	ϵ_{pl} (%)	
Guss + HIP + CVD + F-PI3	2116	O/U4 (22)	Pol	K	347.6	0.66	
	2117	T1	Pol	K	344.3	0.71	
	2118	O/U3 (24)	Pol	K	346.7	0.59	
	2120	T1	Pol	K	360.6	0.66	
	2121	O/U2 (21)	Pol	K	359.3	0.59	
		O/U1 (25)					
		O/U3 (20)					
Guss + HIP + PI3 CVD + PI3 Fluor (F-PI3 oder PTFE) + PI3 Oxidation 900°C/100 h PI3 PI3 * 5µm CVD+ PTFE ** 2µm CVD+ PTFE	F- 2089	O/U1 (16)	Pol	K	335.7	0.44	
	2094	T1	Pol	K	330.9	0.42	
	F- 2096	O/U2 (23)	Pol	K	330.9	0.44	
	2100	T1	Pol	G	344.4	0.48	
	F- 2110	O/U1 (19)	Pol	K	314.4	0.38	
		T1					
	F- 2119*	O/U4 (17)	Pol	G	320.9	0.47	
		T1					
	F- 2122*	O/U4 (18)	Pol	G	327.2	0.60	
		T1	rau	G	328.4	0.57	
		2143*					
		2142**	21/4	Pol	G	328.3	0.57
		2145**	T2	Pol	G	332.4	0.52
			19/2				
		T2					
		24/1					
		T2					
		25/2					
		T2					
		23/2					
		T2					
Guss + HIP + PVD (Ti-60Al-5Cr-5Si-2Y) + F-PI3 8µm, F-PI3 8µm, F-PI3	2129	O/U3 (22)	Pol	G	338.8	0.59	
	2155	T1	Pol	K	350.6	0.58	
		O/U2 (25)					
	8µm, F-PI3 2136	T1	Pol	G	347.9	0.59	
	8µm, F-PI3 2137		Pol	G	331.4	0.60	
		16/2					
		T2					
		22/2					
		T2					
Guss + HIP + PI3 PVD (Ti-60Al-5Cr-5Si-2Y) + Fluor (F-PI3 oder PTFE) + PI3 Oxidation 900°C/100 h PI3 PI3 PI3 PTFE	F- 2125	O/U3 ()	Pol	K	322.9	0.37	
	2124	T1	Pol	K	313.1	0.33	
	F-PI3 2139	O/U3 (19)	Pol	G	327.1	0.52	
	F- 2140	T1	Pol	G	317.2	0.48	
	2144	22/3	Pol	G	316.1	0.44	
	F- 2149	T2	Pol	K	313.1	0.41	
		20/2	Pol	G	326.5	0.44	
	F- 2123	T2					
		24/4					
	F- 2123	T2					
		O/U4 (24)					
	T1						
	17/4						
	T2						

Zustand	Test Nr	Proben Nr./Geometrie	Oberflächen- zustand	Bruchstelle	σ_f (MPa)	ε_{pl} (%)	
Guss + HIP + PVD (Ti-62Al-5Si-2Y) + F-PI3	2126	O/U1 (21)	Pol	G	351.3	0.51	
	2127	T1	Pol	K	333.7	0.52	
	2128	O/U1 (18)	Pol	G	346.8	0.57	
	2130	T1	Pol	G	331.2	0.44	
		O/U4 (16)					
		O/U4 (20)	T1				
Guss + HIP + PVD (Ti-62Al-5Si-2Y) + F-PI3 + Oxidation 900°C/100 h	2147	20/4	Pol	G	316.8	0.44	
	2148	T2	Pol	G	325.6	0.53	
		18/4					
		T2					
Guss + HIP + HVOF (200 μ m) + F-PI3	2150	25/3	T2	gestrahlt	G	363.1	0.54
	2152	19/1	T2	gestrahlt	G	338.9	0.33
	2153	21/3	T2	gestrahlt	G	353.7	0.49
	2157	18/3	T2	gestrahlt	G	364.9	0.53
Guss + HIP + HVOF (200 μ m) + F-PI3 + Oxidation 900°C/100 h	2132	23/1	T2	gestrahlt	K	331.2	0.09
	2133	19/3	T2	gestrahlt	G	333.4	0.09
	2135	20/1	T2	gestrahlt	G	336.2	0.09
	2138	22/4	T2	gestrahlt	G	335.7	0.10
	2141	23/3	T2	gestrahlt	G	330.9	0.09
	2146	24/3	T2	gestrahlt	G	330.1	0.09
	2151	16/3	T2	gestrahlt	G	338.9	0.10
	2154	17/3	T2	gestrahlt	G	338.2	0.08
	2156	17/1	T2	gestrahlt	G	325.8	0.05
Guss + HIP + F-PI3	2134	O/U1 (22)	T1	Pol	K	344.1	0.46
Guss + HIP + Sandgestrahlt (Electrokorund F24) bei ATZ	2131	25/1	T2	gestrahlt	G	387.2	1.13