

**Unterdrückung der Sauerstoffversprödung
von Titanlegierungen**

von

Dr. A. Donchev
Prof. M. Schütze

DECHEMA e.V. Karl-Winnacker-Institut
Frankfurt/Main

und

Dr. R. Yankov
Prof. A. Kolitsch
Prof. W. Möller

Forschungszentrum Dresden-Rossendorf e.V.
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Dresden

2009

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

252 ZBG / 1 + 2 / 1
AiF-Vorhaben-Nr./GAG

01.04.2007 bis 31.03.2009
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.2007 bis 31.03.2009

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema: Unterdrückung der Sauerstoffversprödung von Titanlegierungen

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- ist beigefügt
 liegt bereits vor
 wird fristgerecht nachgereicht

Frankfurt, 30.06.2009

Ort, Datum

Prof. M. Schütze

Unterschrift

Dresden, 30.06.2009

Ort, Datum

Prof. W. Möller

Unterschrift

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

252 ZBG / 1 + 2 / 1
AiF-Vorhaben-Nr./GAG

01.04.2007 bis 31.03.2009
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.2007 bis 31.03.2009

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema: Unterdrückung der Sauerstoffversprödung von Titanlegierungen

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- ist beigefügt
 liegt bereits vor
 wird fristgerecht nachgereicht

Frankfurt, 30.06.2009

Ort, Datum

Dresden, 30.06.2009

Ort, Datum

Prof. M. Schütze

Unterschrift

Prof. Dr. Möller

Unterschrift

Zusammenfassung

Das Projekt sollte den Nachweis der Wirksamkeit einer Kombination von Aluminiumanreicherung und dem Halogeneffekt bei Ti-Legierungen gegen Sauerstoffversprödung liefern. Hierzu wurde Aluminium vor allem mit dem Pulverpackverfahren in der Oberflächenrandzone angereichert und zusätzlich Fluor durch Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³) bzw. ein Flüssigphasenverfahren eingebracht. Die behandelten Proben sollten bei erhöhten Temperaturen (600°C – 900°C) getestet werden.

Hierbei konnte auf die Ergebnisse der vorangegangenen Projekte AiF-Nr. 31 ZBG-ZUTECH, 104 ZBG und 176 ZBG, in denen Untersuchungen zum Halogeneffekt bei TiAl-Legierungen durchgeführt worden waren, zurückgegriffen werden. Die bei TiAl gefundenen Implantationsparameter konnten auch auf Ti-Legierungen angewendet werden.

Das Alitieren durch einen Pulverpackprozess ist auch bei relativ niedrigen Temperaturen von 600°C sehr gut möglich. Die gebildete TiAl₃-Diffusionsschicht besitzt eine gute Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit. Eine zusätzliche Fluorierung verbessert diese Eigenschaften noch. Eine alleinige Alitierung bzw. Fluorierung bewirkt keine Verbesserung der Beständigkeit der untersuchten Titanlegierungen.

Als ein weiteres Alitierungsverfahren kann das Sputtern eingesetzt werden, wobei je nach Wahl des Targetmaterials sowohl reine Aluminium- als auch TiAl-Schichten produziert werden können.

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

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

Die Ziele des Projektes wurden erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Ziele:

Die Ziele des beantragten Fortsetzungsprojektes bestanden darin, die positive Wirkung einer Aluminiumanreicherung im Oberflächenrandbereich von reinem Titan oder von Ti-Legierungen auf das Oxidationsverhalten und in Form einer Barriere gegen die Aufnahme von Sauerstoff durch das Pulverpackverfahren zu erreichen und zusätzlich durch den Halogeneffekt zu verstärken.

Ergebnisse:

Durch das Pulverpackverfahren kann eine aluminiumreiche $TiAl_3$ -Diffusionszone auf Titan erzielt werden. Diese Schicht bildet bei Hochtemperaturoxidation an Luft eine Aluminiumoxidschicht. Durch Interdiffusion mit dem Substrat bilden sich weitere intermetallische Phasen ($TiAl_2$, $TiAl$ und Ti_3Al). Die Phasen mit Aluminiumgehalten über 50% sind sehr spröde und können beim Abkühlen von der Einsatztemperatur Risse bilden. Diese Risse werden bei erneuter Oxidation mit Aluminiumoxid verschlossen. Die Phase $TiAl$ zeigt dieses Verhalten nicht. Fluor ist das beste Dotierungselement für den Halogeneffekt bei Titanaluminiden, daher wurden alitierte Proben mit Fluor behandelt. Eine Fluorierung alitierter Titanproben kann durch einen Flüssigphasenprozess oder durch das Plasma-Immersion-Ionen-Implantation-Verfahren erfolgen. Unbehandelte Titanproben zeigen nach Hochtemperaturoxidation eine durch Sauerstoffeindiffusion versprödete Randzone. Dies wurde durch Härtemessungen verifiziert. Behandelte Proben zeigen diese Verhärtung im Randbereich nicht. Die besten Ergebnisse, d.h. das beste Oxidationsverhalten ohne Sauerstoffaufnahme, wurden mit Proben erzielt, die zuerst mit dem Pulverpackverfahren alitiert und anschließend fluoriert worden waren.

Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Die Einsatzmöglichkeiten dieser Legierungsklasse werden durch Erhöhung der Hochtemperaturbeständigkeit auf Temperaturen oberhalb von $500^\circ C$ ausgeweitet. Das Ersetzen der bei hohen Temperaturen herkömmlich genutzten schweren Hochtemperaturstähle oder Nickelbasissuperlegierungen (Dichte bis ca. 9 g/cm^3) durch Titanbauteile (Dichte ca. 4.5 g/cm^3) in bestimmten Hochtemperatureinsatzgebieten ermöglicht höhere Drehzahlen, schnelleres Anfahren und weitere Vorteile. Der Energieaufwand wird verringert, was gerade unter Berücksichtigung der zunehmenden Klimadiskussion und des Umweltschutzes erstrebenswert ist. Auch unter ökonomischen Gesichtspunkten ist z.B. eine Reduzierung des Treibstoffverbrauchs ein Pluspunkt für die Verwendung dieser Materialien.

Nutzen für kleinere und mittlere Unternehmen (KMU)

Die Herstellung von Titanlegierungen bzw. deren Oberflächenveredelung erfolgt überwiegend von kleinen und mittleren Unternehmen. Die Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten dieser Legierungen in z.B. der Luft- und Raumfahrtindustrie bedeutet eine Ausweitung der Absatzmärkte für diese Unternehmen. Die am Projekt beteiligten kleinen Implantationsbetriebe können ihre umfangreichen Erfahrungen mit dem PI^3 -Verfahren z.B. aus der Halbleitertechnik nun auf neue Bereiche ausdehnen. Die Ergebnisse des Projektes bedeuten einen Wettbewerbsvorsprung für die deutschen KMUs, da eine Kombination von Aluminiumanreicherung und Halogeneffekt außerhalb Deutschlands nicht untersucht wird.

Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Kenntnisstand
2. Experimentelles.
3. Ergebnisse
 - 3.1 Alitierungsverfahren
 - 3.1.1 Pulverpackprozess (Forschungsstelle 1)
 - 3.1.2 Sputtern (Forschungsstellen 1 + 2)
 - 3.1.3 Beamline Implantation von Al^+ -Ionen in Titan (Forschungsstelle 2)
 - 3.2 Fluorierung durch Ionenimplantation (Forschungsstelle 2)
 - 3.2.1 Implantation von Fluor in Ti_3Al -Proben
 - 3.2.2 Implantation von Fluor aus einem CH_2F_2 /Argon-Plasma in Titan
 - 3.2.3 Implantation von Fluor aus einem CH_2F_2 /Argon-Plasma in Titan beschichtet mit Aluminium
 - 3.2.4 PI^3 -Implantation von Argon in Siliziumproben zur Bestimmung der Dosis pro Puls (DPP) im Hinblick auf atomares Mischen durch Ar-Beschuss
 - 3.2.5 Computersimulation
 - 3.2.6 Ar-Bombardement durch PI^3 auf mit Al beschichtete Ti-Proben
 - 3.2.7 Kombination von PI^3 und MS
 - 3.2.8 Flash Lamp Annealing (FLA) Experimente
 - 3.3 Oxidationsversuche (Forschungsstelle 1)
 - 3.3.1 Thermogravimetrische Analyse und Nachuntersuchungen
 - 3.3.2 Thermozyklische Oxidation und Nachuntersuchungen
 - 3.3.3 Isotherme Oxidation an Laborluft
4. Zusammenfassung
5. Literatur

1. Einleitung und Kenntnisstand

Titan ist das zehnthäufigste Element in der Erdkruste. Es kommt allerdings nicht gediegen d.h. in metallischer Form vor. Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff wird es in oxidischer Form z.B. Titaneisenerz (Ilmenit, FeTiO_3) oder Titandioxid (Rutil, TiO_2) gefunden. Ausgehend von diesen Verbindungen wird metallisches Titan über den Krollprozess gewonnen, wobei die Erze mit Chlor zu TiCl_4 umgewandelt werden, welches mit geschmolzenem Magnesium zu Titan umgesetzt wird. Dieser Titanschwamm muss zur Weiterverarbeitung noch in einem Vakuumlichtbogen umgeschmolzen werden. Die weltweite Titanproduktion betrug 2005 ca. 7 Mio. Tonnen.

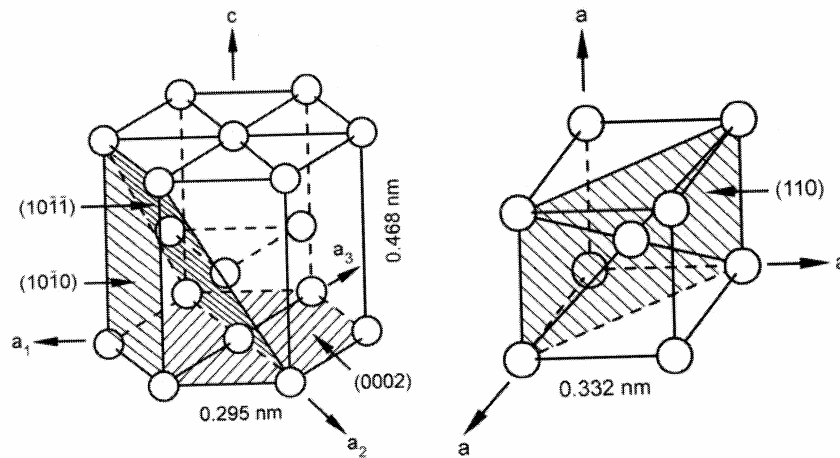
Titan findet in vielen Bereichen als Strukturwerkstoff Anwendung. Das spezifische Gewicht von reinem Titan beträgt 4.5 g/cm^3 . Somit wird Titan noch den Leichtmetallen zugerechnet. Die Dichte beträgt ungefähr nur die Hälfte von Nickellegierungen. In Tabelle 1 sind einige ausgewählte Eigenschaften von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

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

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

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

Titan kommt in zwei Modifikationen vor, als hexagonales α -Titan bei RT und kubisches β -Titan bei HT. Die Umwandlungstemperatur beträgt 882°C . Niedriglegierte Ti-Legierungen werden in drei Klassen eingeteilt, α -, $\alpha + \beta$ - und β -Legierungen. Ein Einsatz von Ti bzw. Ti-Legierungen ist bis zu einer Temperatur von ca. 600°C möglich. Die Legierungselemente werden danach eingeteilt, welche Modifikation sie stabilisieren. Al, B und C, um nur einige zu nennen, stabilisieren die α -Phase. Dagegen stabilisieren z.B. Cr, Fe, oder V die β -Phase. Durch geeignete Wahl der Legierungselemente lassen sich die gewünschten Eigenschaften einstellen. Die α -Legierungen besitzen eine bessere Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit, während die β -Legierungen besseres Kriechverhalten aufweisen. Viele Legierungen sind so zusammengesetzt, dass beide Modifikationen nebeneinander vorliegen und so die guten Eigenschaften kombiniert werden.



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

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

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

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

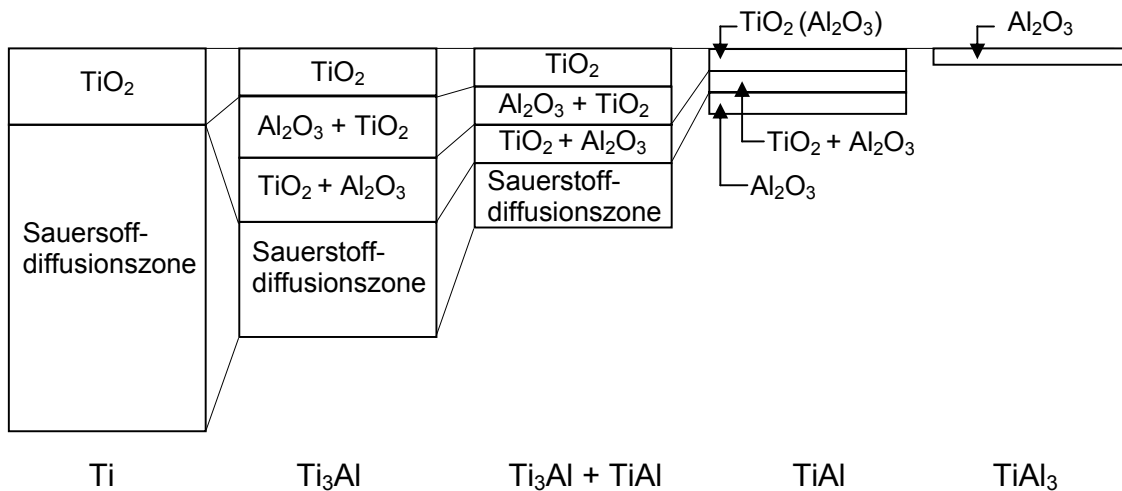


Abbildung 3: Schemata der Oxidschichten und der Sauerstoffdiffusionszone auf Ti und Titanaluminiden [6].

Die Al₂O₃-Schicht auf TiAl weist nur eine temporäre Schutzwirkung auf, da aufgrund der thermodynamischen Stabilitäten von Aluminium- und Titanoxid beide Oxide parallel gebildet werden [7]. Wie oben angeführt ist TiO₂ bei Temperaturen oberhalb von 600°C stark fehlgeordnet, so dass auch die Oxidationsbeständigkeit von TiAl oberhalb von ca. 750°C nicht mehr gewährleistet ist, da die Al₂O₃-Barriere mit fortdauernder Oxidation aufgelöst wird [8]. Der Halogeneffekt bietet eine gute Möglichkeit die Al₂O₃-Schutzschicht selektiv zu bilden und auch für lange Einsatzzeiten zu stabilisieren [9].

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

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

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

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

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

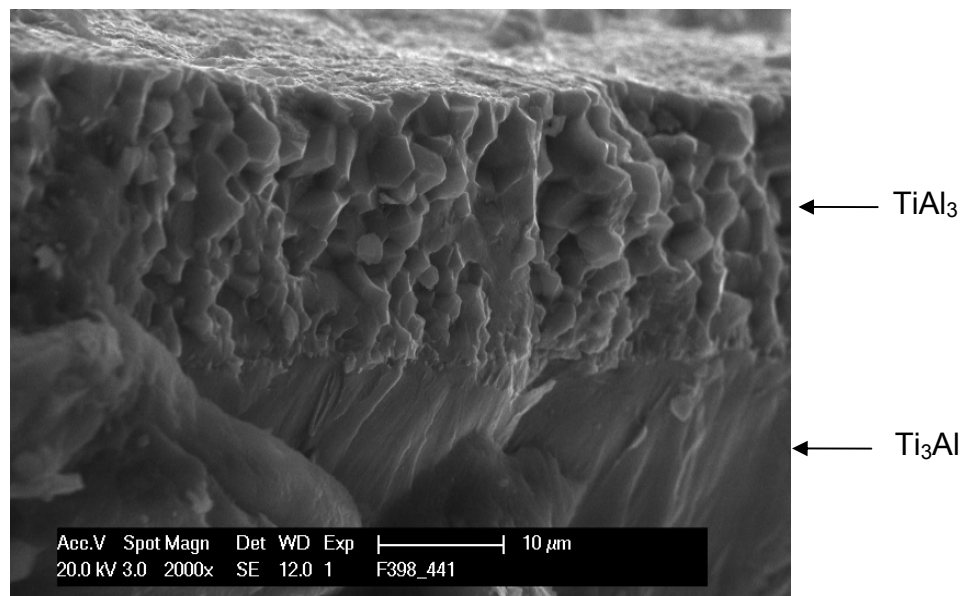


Abbildung 4: REM-Bild der TiAl_3 -Schicht auf Ti_3Al -Substrat nach Al-Pulverpack ohne thermische Nachbehandlung

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

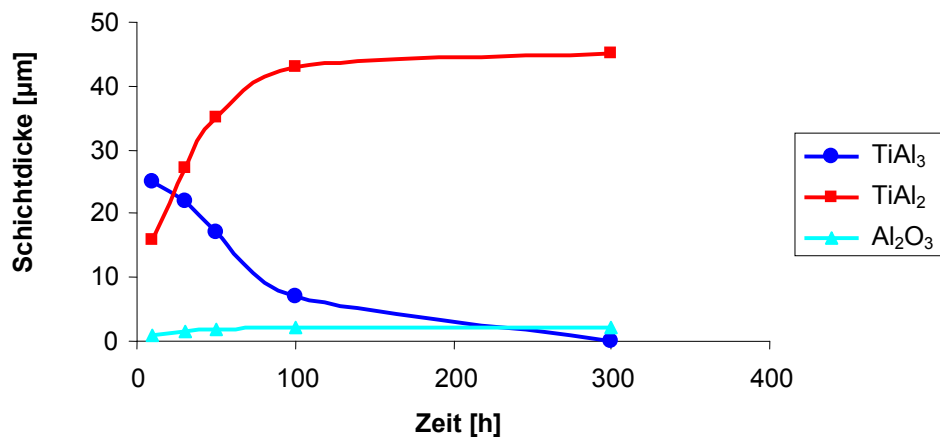


Abbildung 5: Umwandlung der primären TiAl₃-Phase in TiAl₂ auf TiAl-Substrat sowie Bildung der schützenden Al₂O₃-Deckschicht durch eine thermische Nachbehandlung bei 900°C in synthetischer Luft) [15]

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

2. Experimentelles

Probenpräparation

Laborproben der unterschiedlichen Legierungen wurden durch Heraustrennen von 10 x 10 x 1 mm großen Stücken aus Blechen, Scheiben und Stangen hergestellt. Diese Proben wurden vor einer weiteren Behandlung mit SiC-Papier auf 1200 oder 4000 grit geschliffen. Nach dem Schleifen wurden die Proben mit destilliertem Wasser gespült, im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. So präparierte Proben wurden schließlich unbehandelt oxidiert, bzw. durch einen Pulverpackprozess oder durch Sputtern alitiert. Die Fluorierung erfolgte mittels Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³) oder durch einen Flüssigphasenprozess, wobei die Proben mit einer flüssigen Fluorverbindung behandelt wurden, die sich bei der anschließenden Hochtemperaturoxidation unter Freisetzung des Fluors zersetzte. Das freigewordene Fluor kann mit dem metallischen Substrat reagieren und so den Fluoreffekt bewirken. Das Oxidationsverhalten der unterschiedlichen Proben wurde ermittelt.

Messung der Oxidationskinetik

Die Oxidationskinetiken der Materialien wurden sowohl für unbehandelte Proben als auch für solche nach Alitierung, nach Halogenbehandlung und nach Kombination beider Verfahren durch thermogravimetrische Untersuchungen (Thermogravimetric Analysis, TGA) ermittelt. Die Proben werden hierbei in speziellen mit einer Feinwaage verbundenen Quarzglashalterungen fixiert. Die Änderung der Masse der Proben während eines Versuchs konnte somit kontinuierlich ermittelt und in graphischer Form ausgewertet werden. Die Versuche fanden in vertikalen Rohröfen in trockener synthetischer Luft mit einer speziellen, regelbaren Durchflussrate bei Temperaturen von 600°C – 900°C über einen Zeitraum von 100 bis 1200 Stunden statt. Die Aufheizrate betrug 1 K/min. Hierzu diente eine Mikrowaage der Firma Sartorius vom Typ M 25 D-V mit einer Messgenauigkeit von $\pm 1 \mu\text{g}$ (Abb.6). Der Waagenraum wurde zum Schutz vor der Prozessatmosphäre bzw. den abdampfenden Spezies, z.B. gasförmige Halogenide, gleichmäßig mit Argon gespült. Weitere isotherme Oxidationsversuche fanden bei 600°C im offenen Kammerofen unter Laborluft statt. Hier wurde die Proben vor und nach Oxidation gewogen und die Massenänderung dokumentiert.

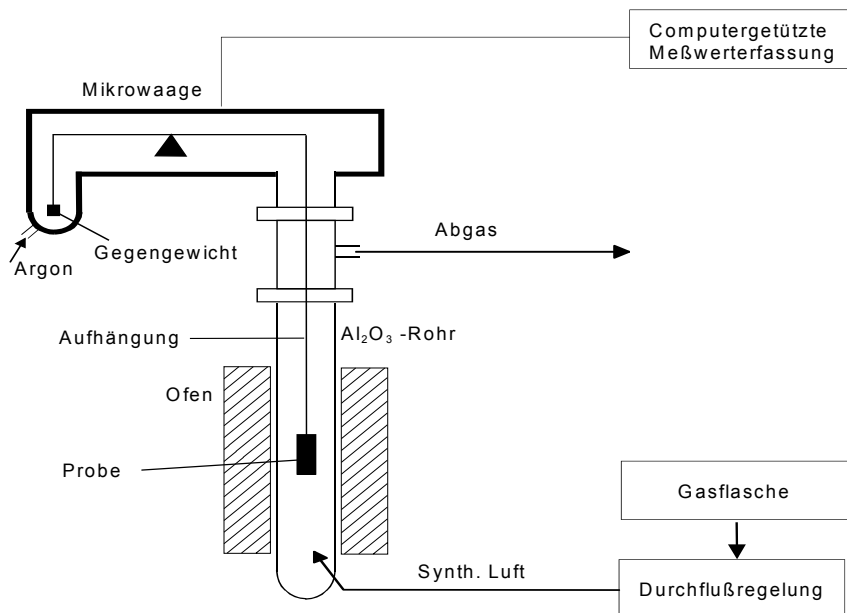


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer TGA-Apparatur

Thermozyklische Oxidationsversuche stellen einen praktischen Einsatz deutlich besser nach als isotherme Auslagerungen. Daher wurden Proben in einen heißen Ofen gelegt, dort für eine gewisse Zeit belassen, aus den Ofen genommen, gewogen und nach einer bestimmten Zeit wieder in den heißen Ofen überführt. Die Versuchstemperatur betrug 600°C und die Zeit auf Temperatur belief sich auf 24 Stunden. Innerhalb von einer Stunde wurden die Proben auf RT abgekühlt, gewogen und wieder in den Ofen zurückgelegt. Der Test hatte somit einen 25h-Zyklus. Die Versuche fanden unter Laborluft statt, d.h. eine gewisse Feuchte war immer vorhanden.

Nachuntersuchungen

Jede Probe wurde nach einem Versuch mit der Stereolupe M3Z (Firma Wild), an die folgende Kameras DFC 320 (Firma Leica) und DXC-930P (Firma Sony) angebracht waren, photographiert. Anschließend erfolgte Besputtern (Sputteranlage Hummer II der Firma Technics) mit Gold, elektrochemische Vernickelung in einer 20% Ni-Sulfamatlösung (RT, 100 mA, 6h) und Einbetten in einem leitfähigen Epoxidharz (Technotherm 3000 der Firma Kulzer) mit einer Presse (Simplimet 1 der Firma Buehler) bei 180°C. Die so präparierten Proben wurden bis zu einer Körnung von 0.25 µm geschliffen (SiC-Papier der Firma Struers) und poliert (Diamantsuspension der Firma Struers). Die Schleifmaschine Rotopol 2 der Firma Struers mit dem Aufsatz Pedemat, ebenfalls von der Firma Struers, kam hierbei zum Einsatz.

Weitere Untersuchungen dieser so gewonnenen metallographischen Querschliffe zur Ermittlung der Oxidschichtdicken bzw. deren Zusammensetzung erfolgten mit einem Auflichtmikroskop (DMRME der Firma Leica), einem Rasterelektronenmikroskop (XL 40 der Firma Philips) mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenanalyse (Detektor XL-40 und Analysator DX-4 der Firma EDAX) und einer Elektronenstrahlmikrosonde (JXA-8100 der Firma Jeol).

Alitieren

Das Pulverpackverfahren ermöglicht die Eindiffusion von Metallen in die Oberfläche von Bauteilen. Eine Anreicherung von Aluminium in der Oberfläche sollte erreicht werden. Hierzu wurde Aluminiumpulver zusammen mit Ammoniumchlorid als Aktivator und Aluminiumoxid als inertes Füllmaterial in einem Tiegel gemischt. Das Pulverpackverfahren beruht auf dem Zerfall des Aktivators (z.B. NH_4Cl) unter Freisetzung von $\text{HCl}_{(g)}$ bzw. Cl_2 bei erhöhten Temperaturen. Das Halogen bzw. der Halogenwasserstoff kann mit der Probe direkt reagieren oder mit dem Metallpulver unter Bildung gasförmiger Halogenide reagieren. Diese Metallhalogenide diffundieren über die Gasphase an die Probe, wo das Metall freigesetzt wird und in die Probe eindiffundiert (Abb.7). Das Pulver befand sich zusammen mit der Probe in einem Tiegel aus inertem Korund, der mit einem Deckel ebenfalls aus Korund abgedeckt worden war. Die Versuche fanden unter Argon oder Argon/Wasserstoff ($\text{Ar}/10\%\text{H}_2$) für eine bestimmte Zeit (Reaktionsdauer 5h) bei Temperaturen von 600 und 800°C statt.

Versuch	Temperatur/°C	Zeit/h	Atmosphäre	Aktivator/%	Al-Menge/%
1	800°C	5	Ar/H ₂	0.5	5
2	600°C	5	Ar/H ₂	0.5	5
3	600°C	5	Ar	0.5	5
4	600°C	5	Ar	0.1	1

Tabelle 2: Parameter der Packversuche

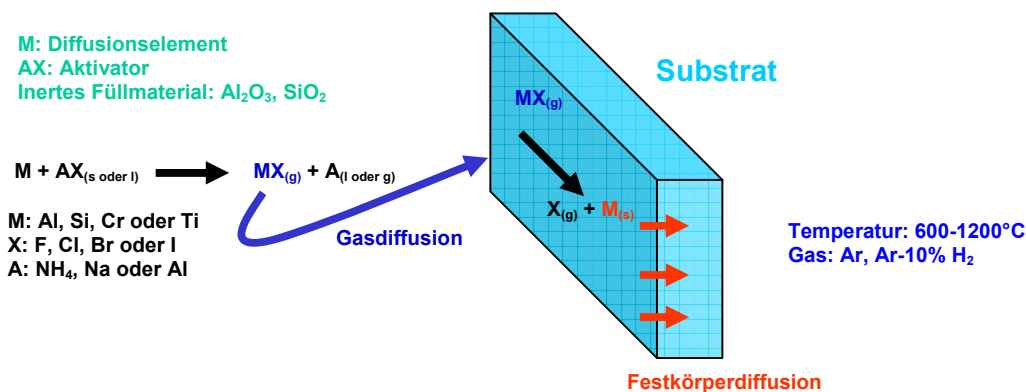


Abbildung 7: Schema des Pulverpackprozesses

Ein weiteres Verfahren, um Aluminium in der Oberfläche von Titanproben anzureichern, besteht im Sputtern. Durch Verwenden eines Al-Targets können Schichten von reinem Al auf Ti erzielt werden, die durch eine thermische Nachbehandlung, z.B. FLA (Flash Lamp Annealing) mit dem Substrat durch Eindiffusion von Al bzw. Auswärtsdiffusion von Ti zu intermetallischen Titanaluminiden umgewandelt werden können. Das Sputtern kann auch zusammen mit der F-PI³ erfolgen. Hierzu wurde an der Forschungsstelle 2 eine neue Anlage aufgebaut. Auch TiAl kann als Targetmaterial eingesetzt werden, so dass TiAl-Schichten auf den Legierungen abgeschieden werden können.

Fluorbehandlung

Die Plasma-Immersion-Ionen-Implantations-Technik ermöglicht die allseitige Implantation von Titanproben mit Fluor. Hierbei wird ein Argon/ CH_2F_2 -Gemisch in eine evakuierte Vakuumkammer geleitet und dort als Plasma gezündet. Die Probe wird negativ gepulst aufgeladen und so die positiven Fluorionen aus dem Plasma allseitig in die Proben implantiert (Abb.8).

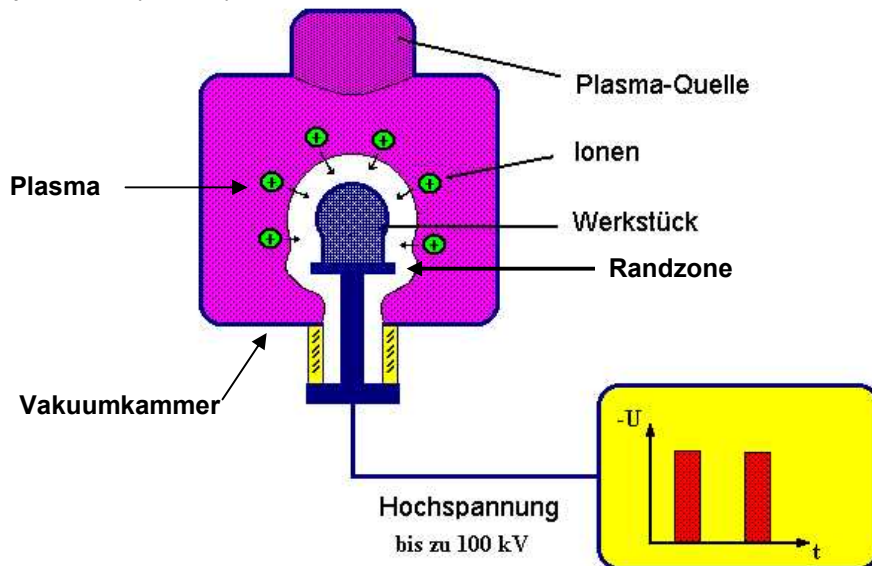


Abbildung 8: Schema einer PI³-Anlage

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

Beim Flüssigphasenprozess werden die präparierten Proben bei RT mit einem fluorhaltigen Polymer besprüht. Die besprühten Proben werden über Nacht an Laborluft getrocknet. Bei der Hochtemperaturoxidation zersetzt sich das Polymer unter Freisetzung von Fluor, welches schließlich mit dem Aluminium der Diffusionsschicht reagiert und somit den Fluoreffekt bewirkt.

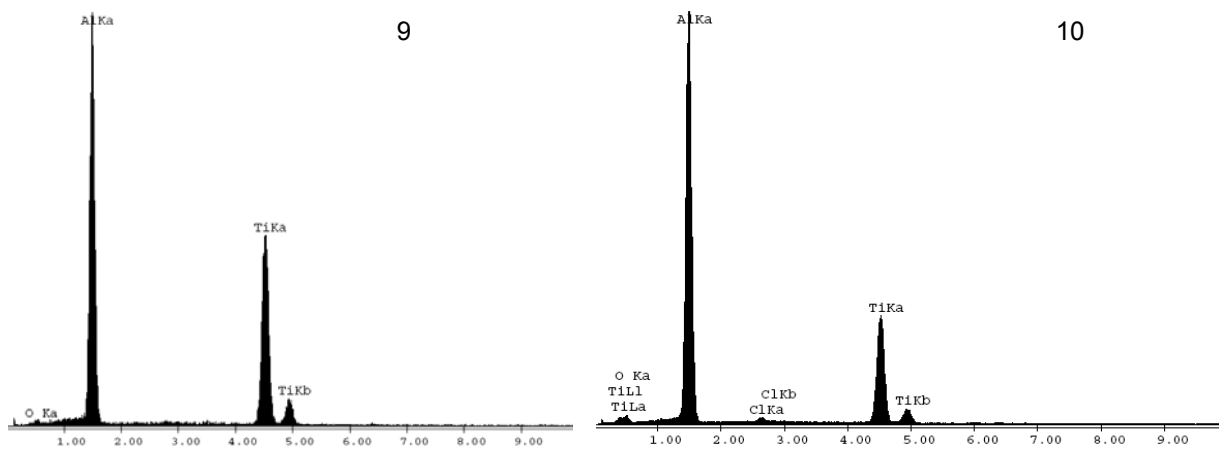
Untersuchungen zur Randzonenversprödung

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

3. Ergebnisse

3.1. Alitierungsverfahren

Das Sputtern von Aluminium bewirkt die Bildung einer dünnen Al-Schicht auf den verschiedenen Legierungen. In Abbildung 9 ist das EDX-Spektrum von mit Al an der Forschungsstelle 1 besputtertem Titan zu sehen. Die Schicht ist sehr dünn, was den Ti-Peak erklärt. Durch einen an der Forschungsstelle 2 durchgeführten Pulverpackprozess bei 600°C wird eine TiAl₃-Schicht auf Titan erzeugt (Abb.10). Die EDX-Analyse zeigt ein Al/Ti-Verhältnis von 3/1. Auch Reste des Aktivators (NH₄Cl) sind in Form eines kleinen Cl-Signals zu erkennen. Der Sauerstoff erklärt sich durch die hohe Affinität von Aluminium und Titan gegenüber diesem Element. Die Lagerung an Luft führt zur Bildung einer dünnen Oxidschicht (Passivschicht).

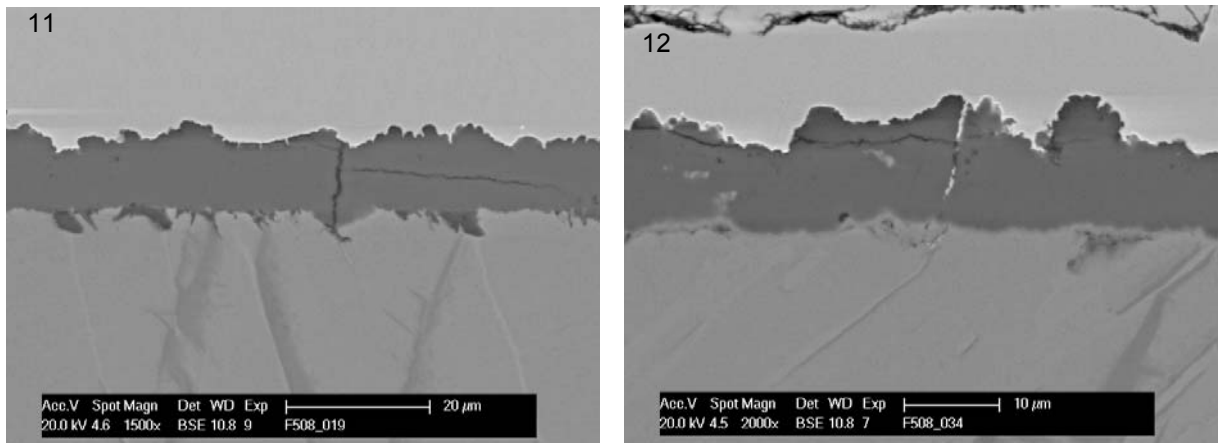


Abbildungen 9 + 10: EDX-Spektren von Titan nach Besputtern mit Al (links) und Alitieren (rechts)

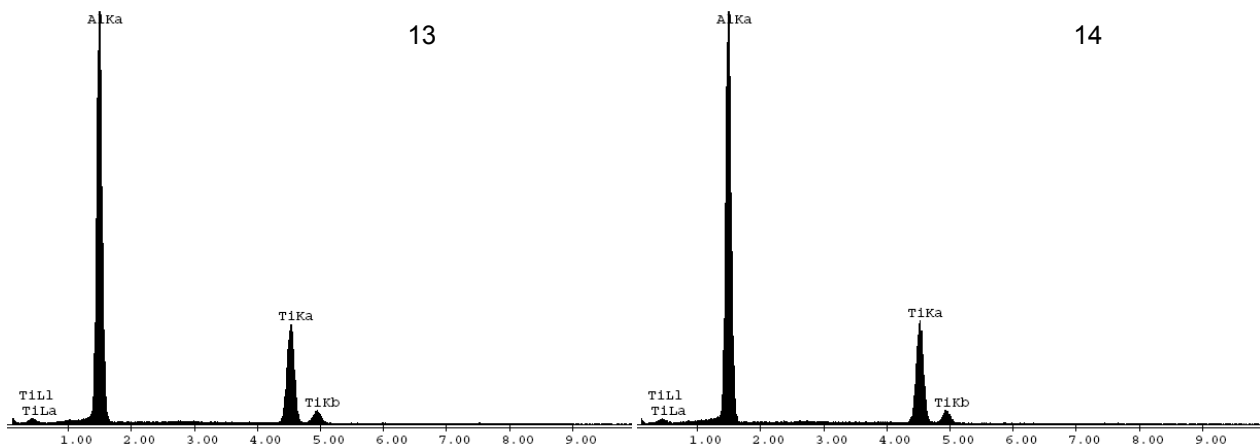
Die Al-Eindiffusion durch den Pulverpackprozess mit reinem Aluminium bewirkte bisher in allen Fällen die Bildung einer TiAl₃-Schicht, welche erst durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung in TiAl umgewandelt werden sollte. Titan aus dem Substrat diffundiert in die Al-Schicht nach außen und Al diffundiert in das Substrat nach innen.

3.1.1 Pulverpackprozess (Forschungsstelle 1)

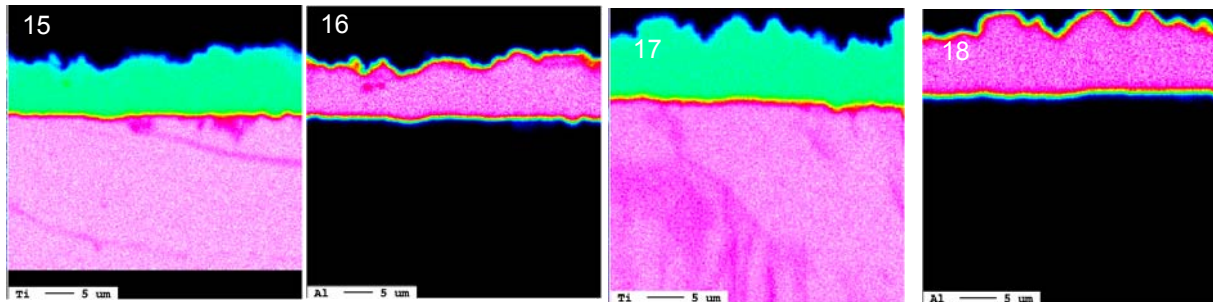
Durch das Pulverpackverfahren wurde Aluminium bei 600°C in der Oberfläche von Titan- bzw. Ti₃Al-Proben angereichert (Tab.2). Auf den Ti-Proben hat sich hierbei nach 5h eine wellige, ca. 10-15µm dicke Diffusionsschicht gebildet, die auch durch eine thermische Nachbehandlung (600°C/5h/Argon) praktisch nicht weiter in das Substrat eindiffundiert ist (Abb.11, 12). EDX-Analysen der Diffusionsschichten zeigen einen intensiven Al- und einen kleineren Ti-Peak, d.h. die Schicht besteht aus TiAl₃ (Abb.13, 14). Die TiAl₃-Schicht ist aufgrund ihres hohen Al-Gehaltes sehr spröde, was die zu sehenden Risse erklärt. Die Elementverteilungsbilder (Abb.15-18) bestätigen diese Befunde. Im Substrat wird kein weiter eindiffundiertes Al gefunden. Alitierte Proben wurden daher ohne thermische Nachbehandlung bei 600°C isotherm und thermozyklisch oxidiert, wobei ein Teil der Proben durch einen Flüssigphasenprozess fluoridiert waren.



Abbildungen 11 + 12: REM-Aufnahmen der TiAl₃-Diffusionsschicht auf Titan nach Pack-Behandlung (links) und nach thermischer Behandlung (rechts)

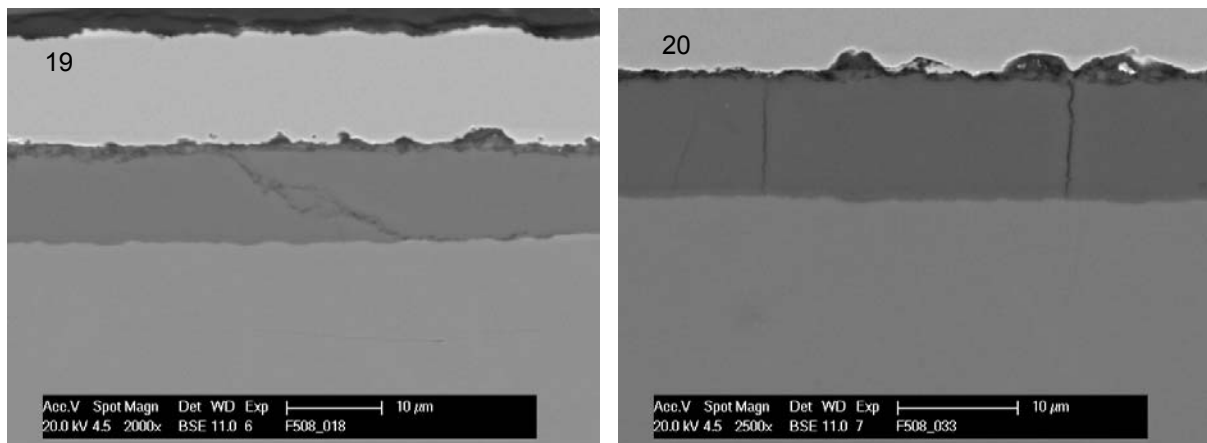


Abbildungen 13 + 14: EDX-Analysen der TiAl₃-Diffusionsschicht auf Titan nach Pack-Behandlung (links) und nach thermischer Behandlung (rechts)

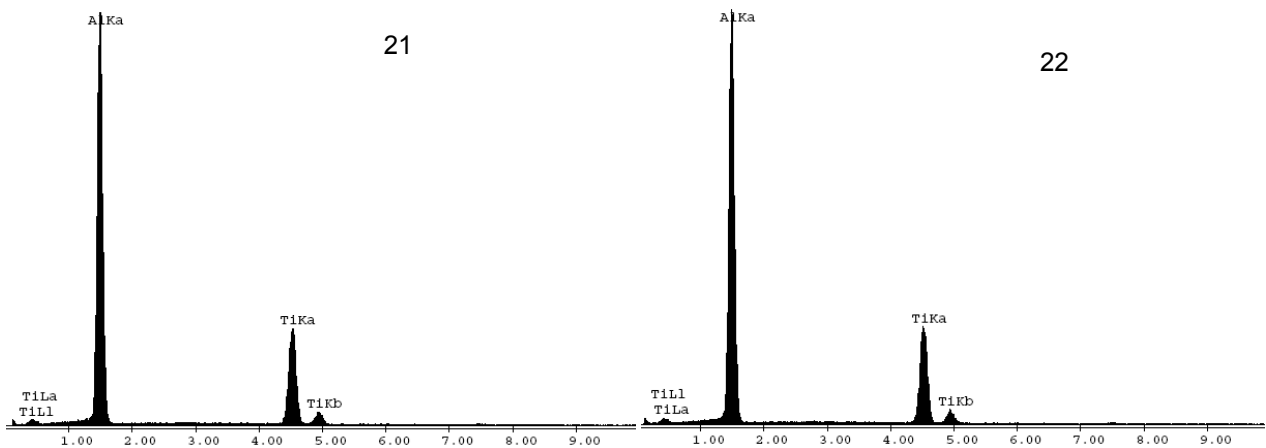


Abbildungen 15 – 18: Elementanalysen von Al und Ti der $TiAl_3$ -Diffusionsschichten auf den Ti-Proben nach Pack-Behandlung (links, Mitte links) und nach Wärme-behandlung (Mitte rechts, rechts)

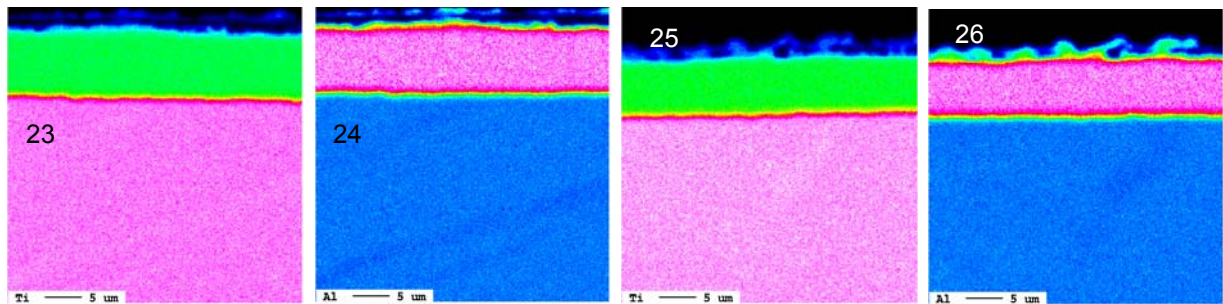
Die Ti_3Al -Proben sind nach dem Packprozess (5h) ebenfalls von einer $TiAl_3$ -Schicht bedeckt (Abb.19). Diese ist deutlich glatter als auf den reinen Ti-Proben, aber ebenso dick und weist ebenfalls Risse auf. Eine thermische Nachbehandlung wie oben beschrieben bewirkt analog zu der Ti-Probe keine weitere Eindiffusion von Al in das Substrat (Abb. 20). Auch hier werden die REM-Ergebnisse durch EDX- (Abb.21, 22) und Mikrosondenanalysen bestätigt (Abb. 23-26).



Abbildungen 19 + 20: REM-Aufnahmen der $TiAl_3$ -Diffusionsschicht auf Ti_3Al nach Pack-Behandlung (links) und nach thermischer Behandlung (rechts)

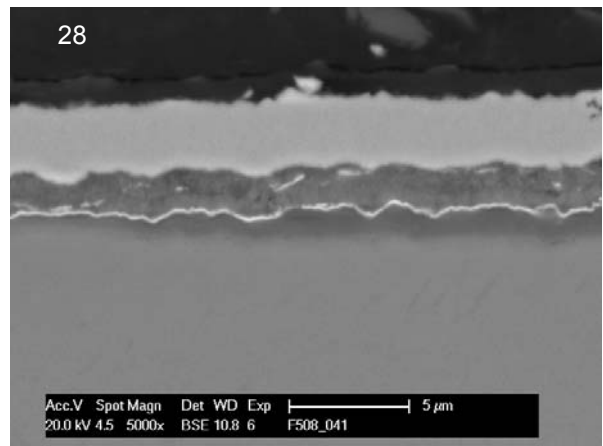
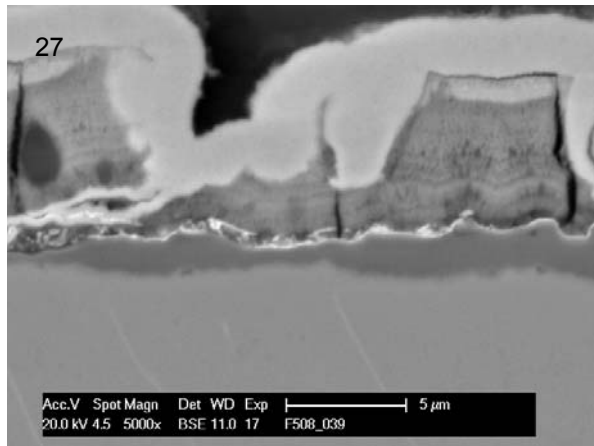


Abbildungen 21 + 22: EDX-Analysen der $TiAl_3$ -Diffusionsschicht auf Ti_3Al nach Pack-Behandlung (links) und nach thermischer Behandlung (rechts)

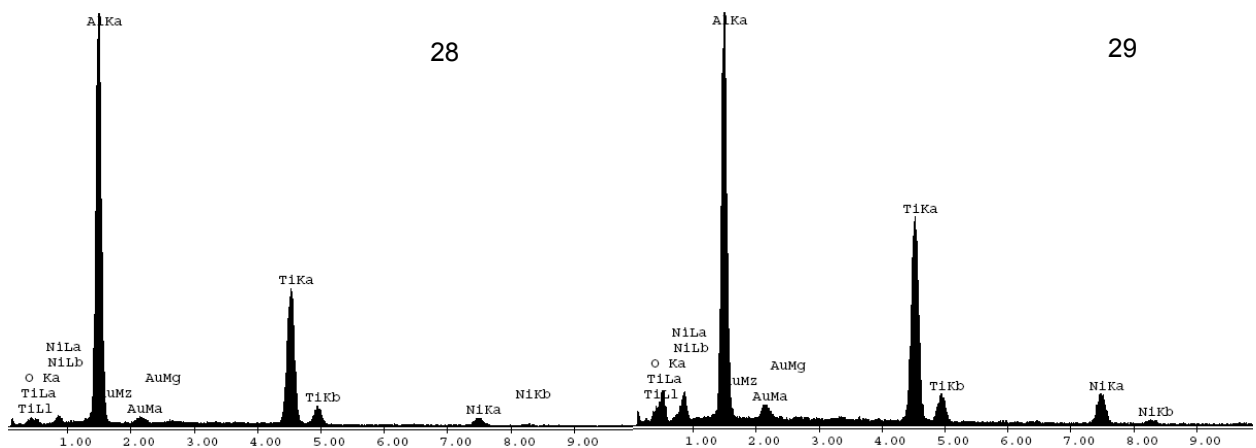


Abbildungen 23 – 26: Elementanalysen von Al und Ti der $TiAl_3$ -Diffusionsschichten auf den Ti_3Al -Proben nach Pack-Behandlung (links, Mitte links) und nach Wärmebehandlung (Mitte rechts, rechts)

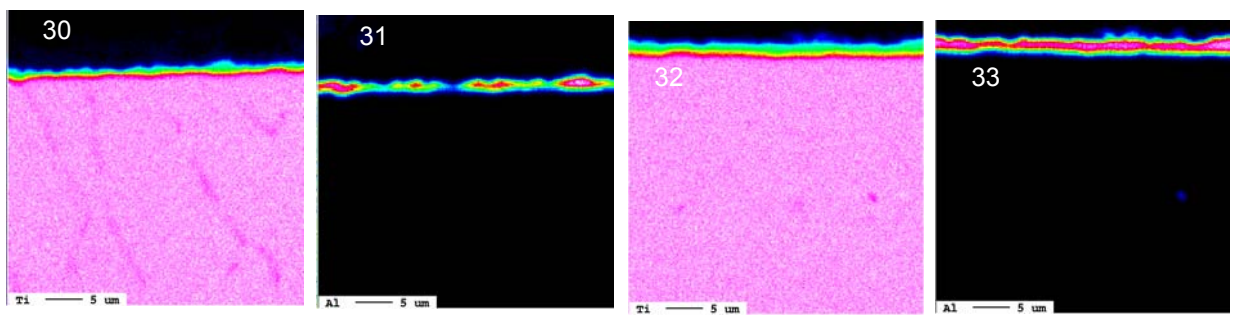
Die Diffusionsschichten sind nach einem Pack mit geringerer Al-Aktivität (1% Al und 0.1% NH_4Cl) deutlich dünner ($< 5\mu m$). Die folgenden Abbildungen (27-33) zeigen REM-Aufnahmen, EDX-Spektren und Elementverteilungsbilder dieser dünneren $TiAl_3$ -Diffusionsschicht auf Titanproben. Die Signale von Gold und Nickel sind durch die metallographische Präparation bedingt.



Abbildungen 26 + 27: REM-Aufnahmen der $TiAl_3$ -Diffusionsschicht auf Titan nach Pack-Behandlung (links) und nach thermischer Behandlung (rechts)

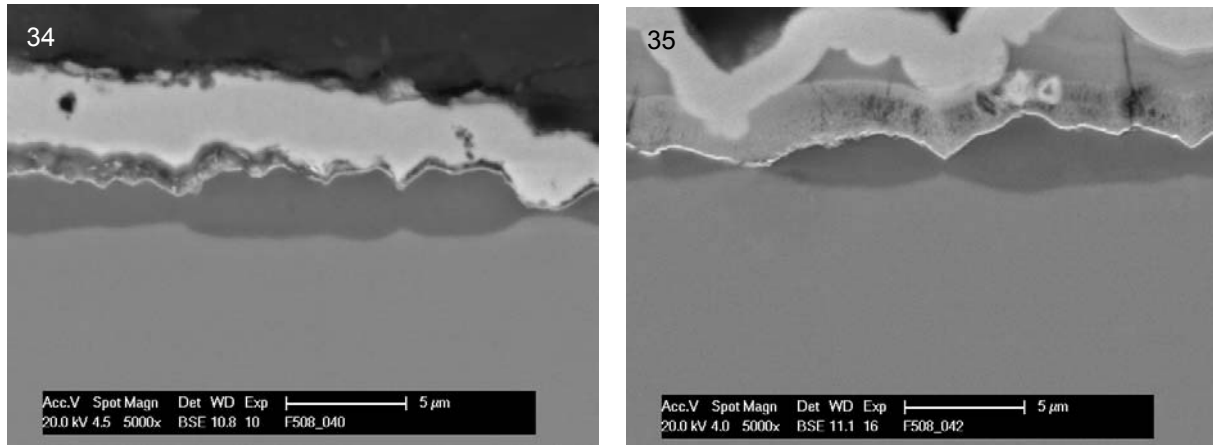


Abbildungen 28 + 29: EDX-Analysen der $TiAl_3$ -Diffusionsschicht auf Titan nach Pack-Behandlung (links) und nach thermischer Behandlung (rechts)

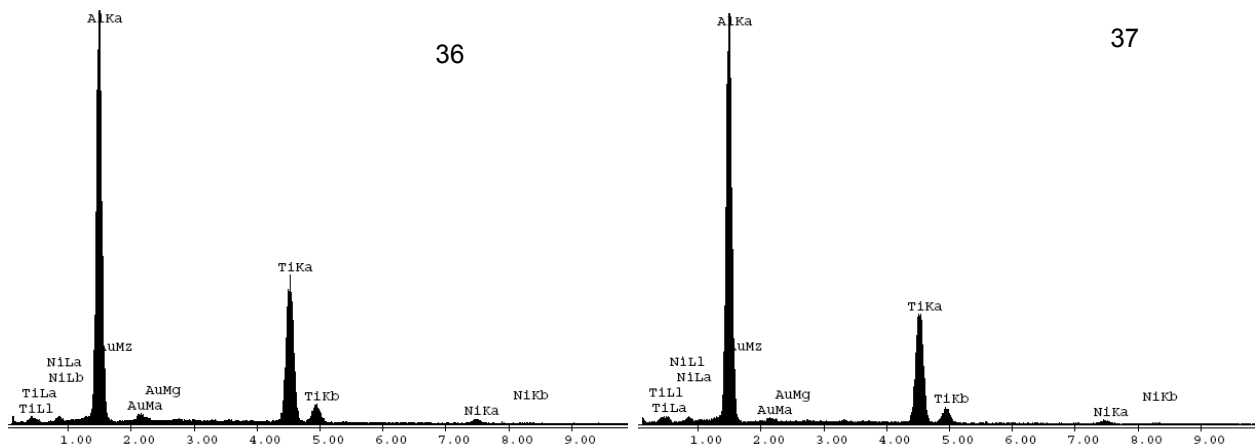


Abbildungen 30 – 33: Elementanalysen von Al und Ti der $TiAl_3$ -Diffusionsschichten auf den Ti-Proben nach Pack-Behandlung (links, Mitte links) und nach Wärmebehandlung (Mitte rechts, rechts)

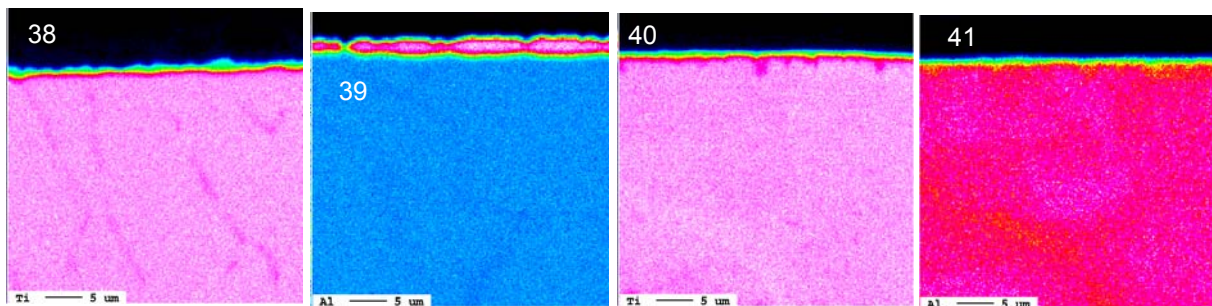
Das Aussehen der Diffusionsschichten auf Ti_3Al -Proben ist ähnlich wie auf den Ti-Proben (Abb.34-41).



Abbildungen 34 + 35: REM-Aufnahmen der $TiAl_3$ -Diffusionsschicht auf Ti_3Al nach Pack-Behandlung (links) und nach thermischer Behandlung (rechts)



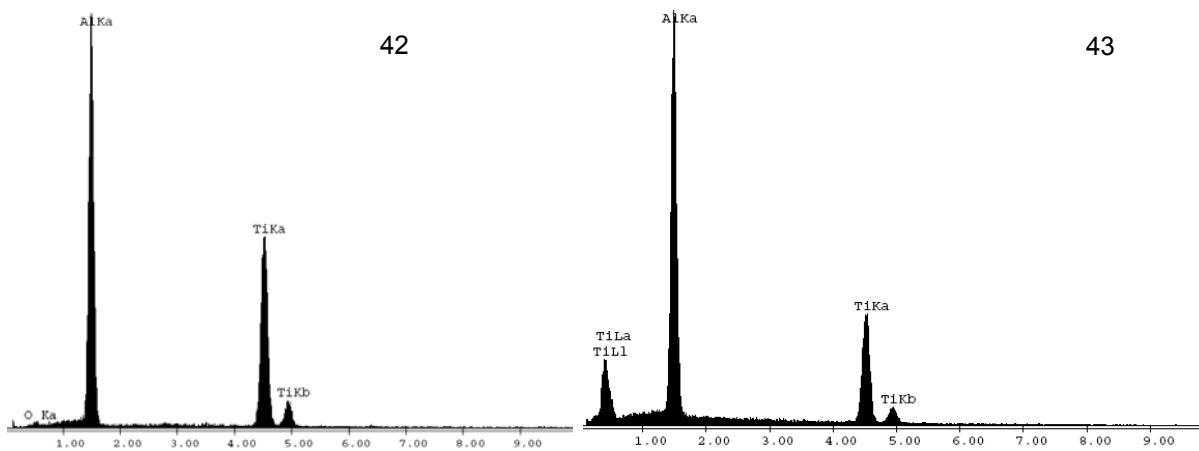
Abbildungen 36 + 37: EDX-Analysen der $TiAl_3$ -Diffusionsschicht auf Ti_3Al nach Pack-Behandlung (links) und nach thermischer Behandlung (rechts)



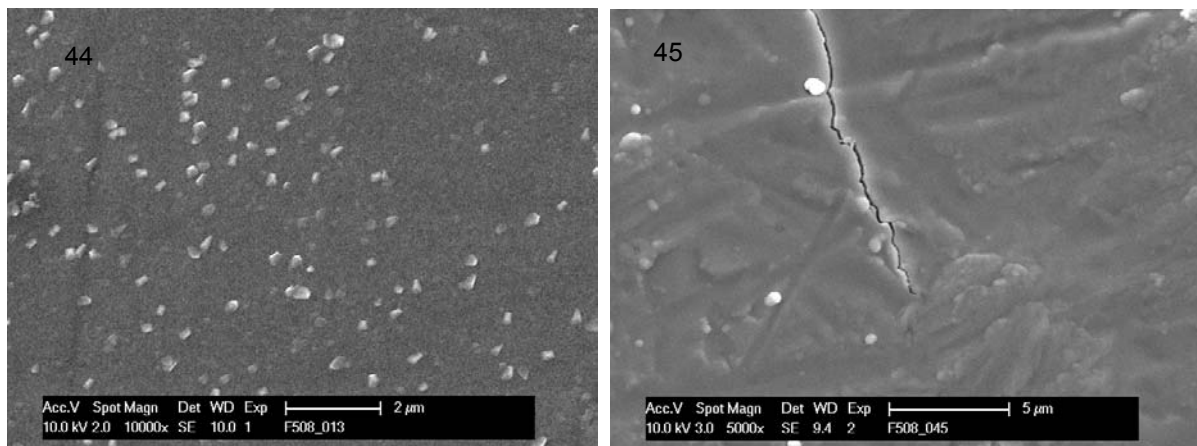
Abbildungen 38 – 41: Elementanalysen von Al und Ti der $TiAl_3$ -Diffusionsschichten auf den Ti_3Al -Proben nach Pack-Behandlung (links, Mitte links) und nach Wärmebehandlung (Mitte rechts, rechts)

3.1.2 Sputterprozess (Forschungsstellen 1 + 2)

Sputtern war im Antrag nicht vorgesehen und wurde als zusätzliche Methode zur Al-Anreicherung an den Forschungsstellen 1 + 2 grundsätzlich untersucht. Oxidationsversuche wurden nur bei einem Teil der Proben durchgeführt. Das Sputtern von reinem Aluminium bewirkt die Bildung einer dünnen Al-Schicht auf den verschiedenen Legierungen. In Abbildung 42 ist das EDX-Spektrum von mit Al-besputtertem reinem Titan zu sehen. Die Schicht ist sehr dünn, so dass auch Ti detektiert wurde. Die geringe Anregungsenergie bei der EDX-Analyse ist immer noch ausreichend, um auch das Substrat zu messen. Sputtern von TiAl führt zu einer TiAl-Schicht auf reinem Titan (Abb.43). Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Al-Schicht aus feinen und größeren Kristallen besteht (Abb.44), während die TiAl-Schicht nach langen Sputterzeiten Risse aufweist (Abb.45).

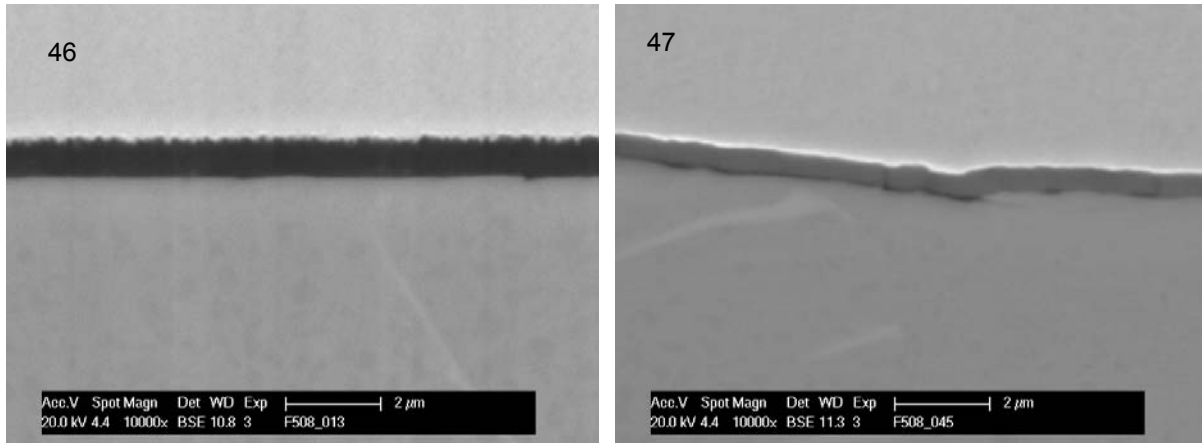


Abbildungen 42 + 43: EDX-Spektren von Titan nach Sputtern mit Al (links) und TiAl (rechts)

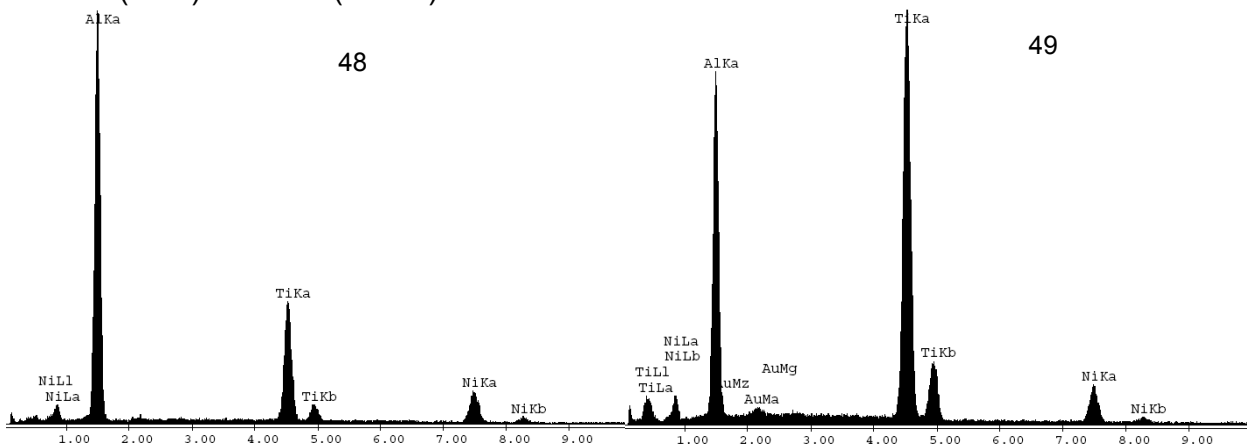


Abbildungen 44+ 45: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Titan nach Sputtern mit Al (links) und TiAl (rechts)

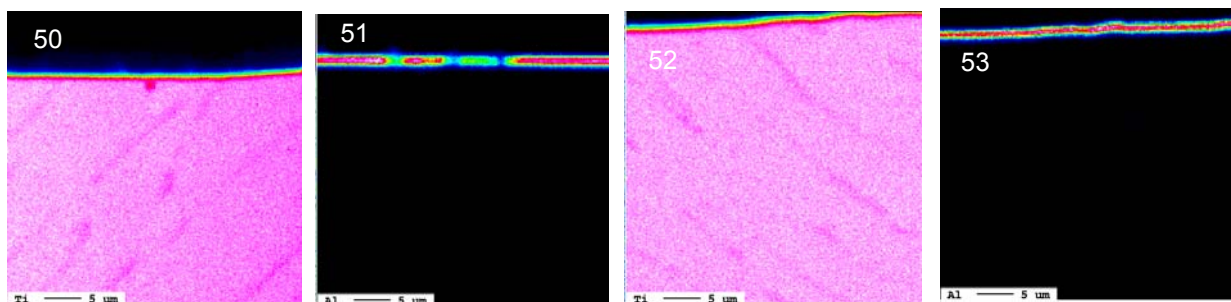
Die Querschliffe zeigen eine dünne ($< 2\mu\text{m}$) Al-Schicht auf Titan nach Sputtern von Al (Abb.46, 48, 50, 51) bzw. eine dünne (ca. $1\mu\text{m}$) TiAl-Schicht auf Ti nach Sputtern mit einem TiAl-Target (Abb.47, 49, 52, 53).



Abbildungen 46 + 47: REM-Aufnahmen des Querschnitts von Ti-Proben nach Sputtern mit Al (links) und TiAl (rechts)

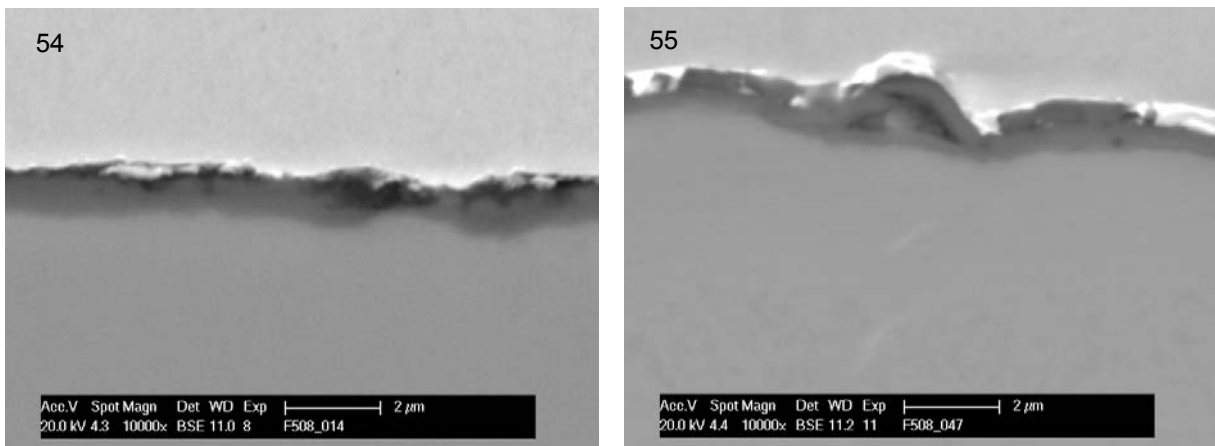


Abbildungen 48 + 49: EDX-Spektren der Querschliffe von Titan nach Sputtern mit Al (links) und TiAl (rechts)

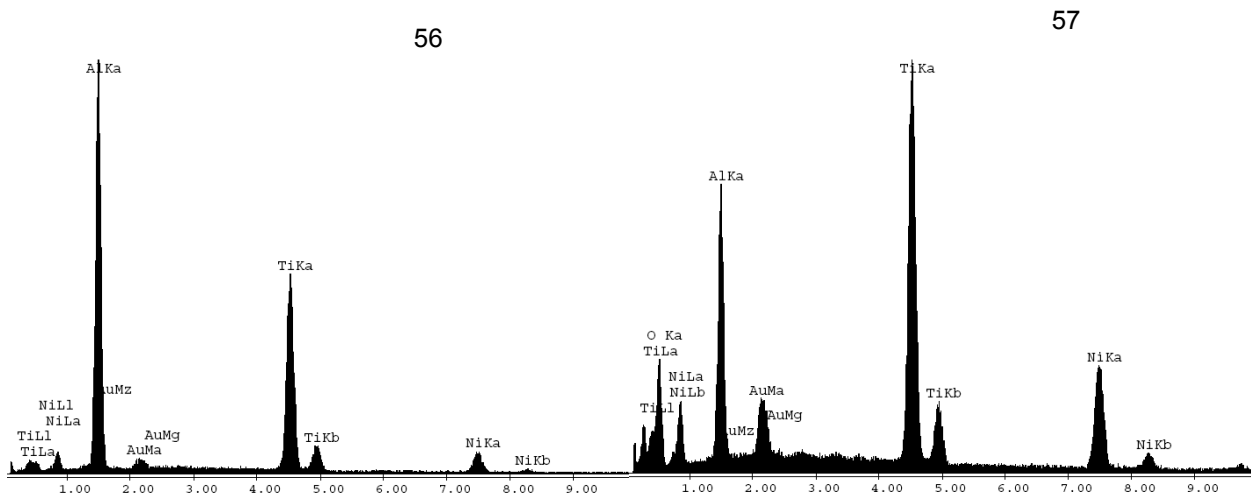


Abbildungen 50 – 53: Elementanalysen von Al und Ti der Al- (links, Mitte links) bzw. Ti-Al-Sputterschichten (Mitte rechts, rechts) auf Ti

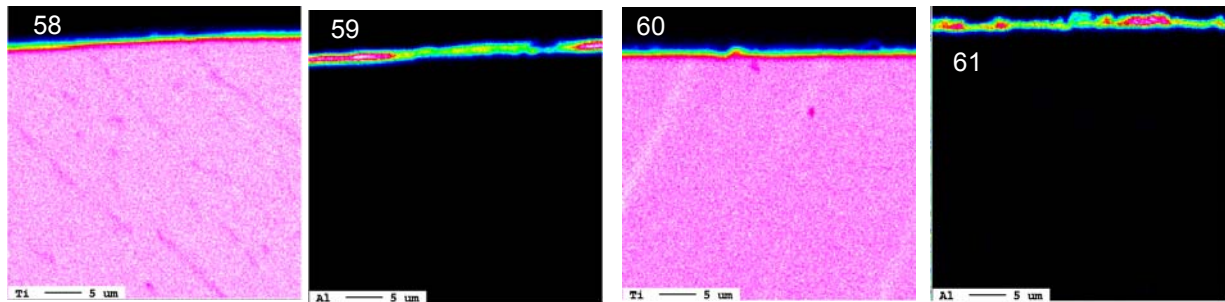
Nach einer Wärmebehandlung bei 600°C für 5h in Argon konnte so gut wie keine Interdiffusion beobachtet werden. Die Dicken der Sputterschichten haben nur im niedrigen nm-Bereich zugenommen. Die folgenden Abbildungen (Abb.54-61) zeigen REM-Aufnahmen, EDX-Spektren und Al- bzw. Ti-Elementanalysen der wärmebehandelten Ti-Proben. Die TiAl-Schicht ist trotz Ar-Atmosphäre etwas oxidiert worden, was den Sauerstoff-Peak in Abb. 57 erklärt.



Abbildungen 54 + 55: REM-Aufnahmen des Querschnitts von wärmebehandelten Ti-Proben nach Sputtern mit Al (links) und TiAl (rechts)



Abbildungen 56 + 57: EDX-Spektren der Querschliffe von wärmebehandelten Titan nach Sputtern mit Al (links) und TiAl (rechts)



Abbildungen 58 – 61: Elementanalysen von Al und Ti der Al- (links, Mitte links) bzw. Ti-Al-Sputterschichten (Mitte rechts, rechts) auf wärmebehandelten Ti-Proben

Aluminium wurde auch an der Forschungsstelle 2 auf Titanproben gesputtert. Die Schichtdicken wurden mit einer DEKTAK-Tiefenprofilmessung bestimmt. In Tabelle 3 sind die Al-Schichtdicken und einige Bemerkungen aufgelistet. Diese Proben wurden nicht oxidiert, sondern dienten als Grundlage für die anschließenden PI³-Experimente an der Forschungsstelle 2.

Probe	Al-Schichtdicke, nm	Sputterzeit, min	Bemerkungen
Al-Ti41	40	5	schlechte Qualität (Probe nahe zur Peripherie des Spots)
Al-Ti42	40	5	ungenügende Qualität
Al-Ti43	40	5	gute Qualität, metallisches Aussehen
Al-Ti44	40	5	gute Qualität, metallisches Aussehen
Al-Ti45	205	10	gute Qualität, metallisches Aussehen
Al-Ti46	205	10	gute Qualität, metallisches Aussehen
Al-Ti47	400	25	gute Qualität, metallisches Aussehen
Al-Ti48	400	25	gute Qualität, metallisches Aussehen

Tabelle 3: Al-Tiefenprofile der gesputterten Proben

Als Targetmaterial eignet sich auch TiAl₃. Acht Ti-Proben (AT-Ti 1-8) wurden mit TiAl₃ so besputtert, dass sich eine ca. 90 nm dicke Schicht gebildet hatte (Tab.4). Diese Tests dienen zur Untersuchung der Abscheidungsrate von Al und Ti.

Proben	Schichtdicke, nm	Proben	Schichtdicke, nm
AT-Ti 1-4	93	AT-Ti 5-8	89

Tabelle 4: Ti-Proben mit MS-TiAl₃

3.1.3 Beamline-Implantation von Al⁺-Ionen in Titan (Forschungsstelle 2)

Weiterhin wurden verschiedene Titanproben (Ti 99.6 + Ti 99.4) für grundlegende Untersuchungen einseitig mit Aluminium durch das Beamlineverfahren (BLI²) implantiert (Tab.5). Die Dosis wurde so berechnet, dass ein Al-Maximum von ca. 45 at.% in einer Tiefe von 33 nm erreicht wurde [16].

Probe	Energie, keV	Dosis, cm⁻²	Tiefe, nm
Ti-Al41	30	2.2×10 ¹⁷	33
Ti-Al42	30	2.2×10 ¹⁷	33
Al-Ti401	30	2.2×10 ¹⁷	33
Al-Ti402	30	2.2×10 ¹⁷	33

Tabelle 5: Al-BLI²-Parameter

3.2 Fluorierung durch Ionenimplantation (Forschungsstelle 2)

Aufbauend auf dem Projekt AiF-Nr. 176 ZBG, in dem der positive Effekt der Ionenimplantation von Fluor mittels PI^3 auf die Oxidationsbeständigkeit von TiAl-Legierungen bei hohen Temperaturen nachgewiesen wurde, wurden Proben aus α -Titan, den Legierungen IMI 834 und Ti 6242 und α_2 -Ti₃Al mit Fluor implantiert. Die Implantationsparameter wurden aus den Ergebnissen des alten Projektes entnommen.

3.2.1 Implantation von F in α_2 -Ti₃Al-Proben

Drei verschiedene PI^3 -Parametersätze wurden ausgewählt. Zum einen wurden die ersten zwei Proben mit den Parametern der für TiAl optimierten F- PI^3 implantiert. Ein weiteres Paar wurde mit einem älteren Parametersatz implantiert. Die letzten Proben wurden mit den Parametern implantiert, die die höchste Fluordosis in TiAl ergaben. In den folgenden Tabellen (6 – 8) sind die einzelnen Parameter aufgelistet.

Proben	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm ³	Pulszahl	Zeit, Min
T3A-401	10	400	30	750	15/5	1×10^6	22
T3A-402	10	400	30	750	15/5	1×10^6	22

Tabelle 6: Parameter der F- PI^3 in zwei Ti₃Al-Proben (für TiAl thermozyklisch optimiert)

Proben	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm ³	Pulszahl	Zeit, Min
T3A-403	10	300	30	500	15/5	1×10^6	33
T3A-404	10	300	30	500	15/5	1×10^6	33

Tabelle 7: Parameter der F- PI^3 in zwei Ti₃Al-Proben (für TiAl isotherm optimiert)

Proben	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm ³	Pulszahl	Zeit, Min
T3A-405	10	300	30	400	15/3	1×10^6	42
T3A-406	10	300	30	400	15/3	1×10^6	42

Tabelle 8: Parameter der F- PI^3 in zwei Ti₃Al-Proben (höchste Fluordosis in TiAl)

Proben der Legierungen IMI 834 und Ti 6242 wurden mit den gleichen Parametern wie in Tabelle 6 implantiert.

Die Fluorprofile der Proben T3A 401, 403 und 405 sind mit ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) bestimmt worden (Abb.62-64). Die implantierte Fluormenge bei der Probe 401 beträgt 4×10^{17} F/cm². In die Probe 403 wurden 7.8×10^{17} F/cm² implantiert, während sich die Fluordosis der Probe 405 sogar auf 1×10^{18} F/cm² beläuft.

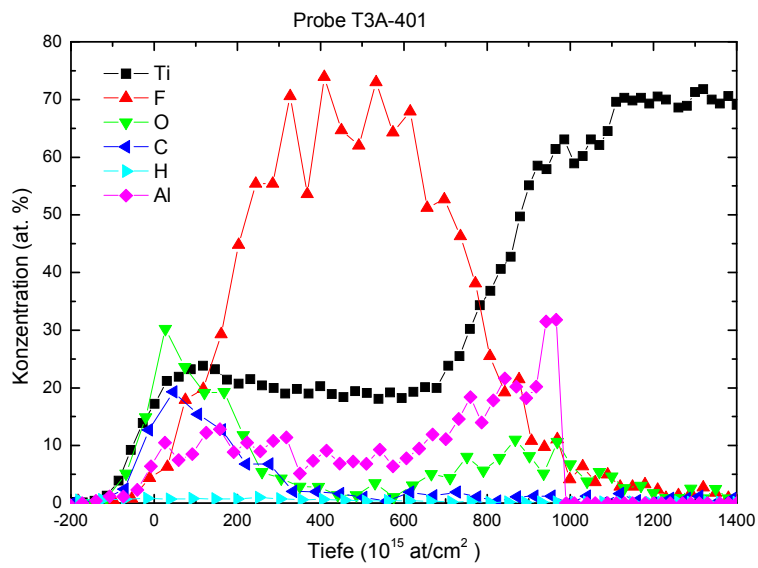


Abbildung 62: ERDA-Profile der Elemente Al, C, F, H, O und Ti im Randbereich der Probe T3A-401

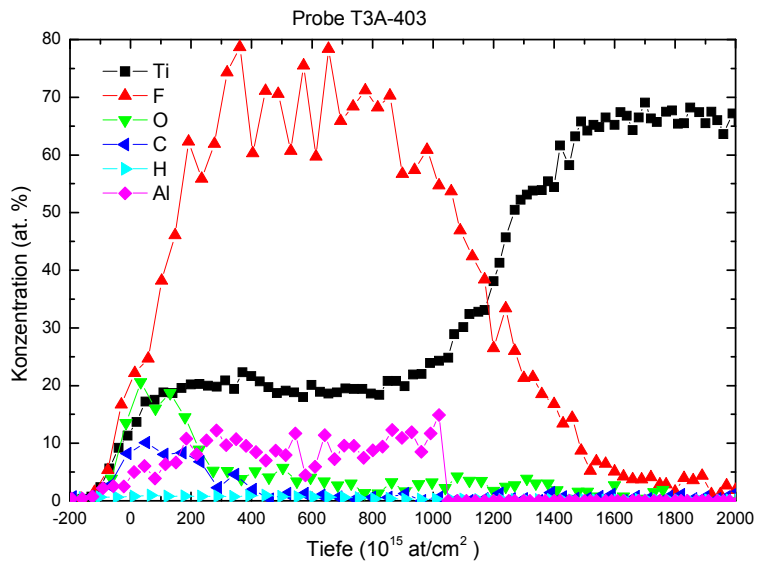


Abbildung 63: ERDA-Profile der Elemente Al, C, F, H, O und Ti im Randbereich der Probe T3A-403

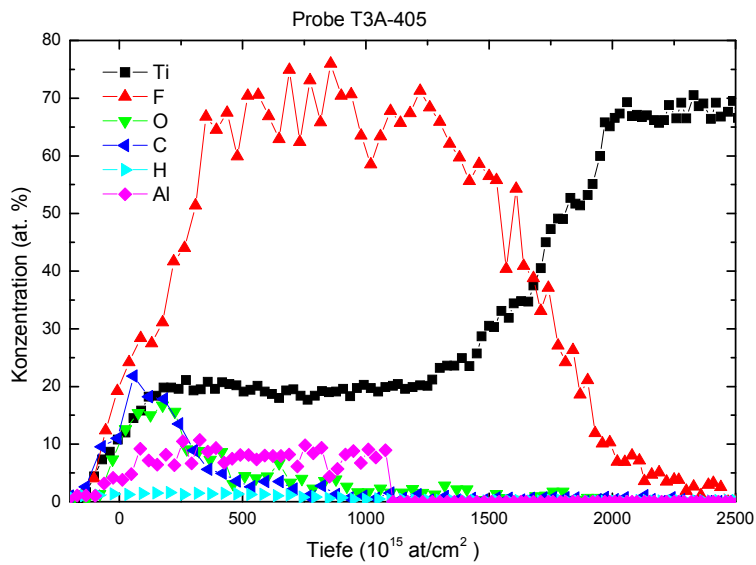


Abbildung 64: ERDA-Profile der Elemente Al, C, F, H, O und Ti im Randbereich der Probe T3A-405

Die Ti-Legierung IMI 834 hat eine geringere Al-Konzentration als Ti_3Al . Dies ist der Abbildung 65 zu entnehmen. Die Ti-Konzentration steigt fast linear über das gemessene Tiefenprofil an.

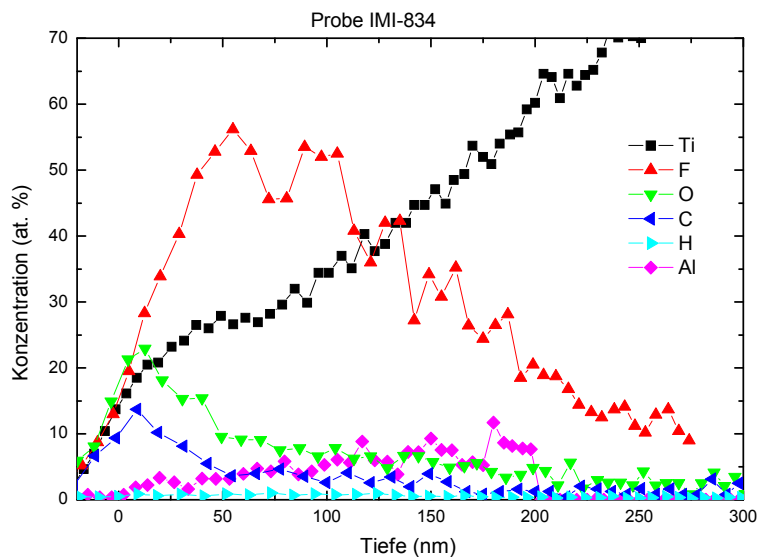


Abbildung 65: ERDA-Profile der Elemente Al, C, F, H, O und Ti im Randbereich einer implantierten IMI 834-Probe

3.2.2 Implantation von F aus einem CH₂F₂/Ar-Plasma in Titan

Titanproben (38 Stück, 99.4%, 10 × 10 × 1 mm³, 4000 grit poliert) wurden mit Fluor-PI³ implantiert (Tab.9). Zuerst sollte Fluor implantiert werden, anschließend Al abgeschieden und in die Tiefe getrieben werden. Am Ende sollte die Ti-Randzone mit Al angereichert sein. Hierzu sollten Ar-Beschuss oder FLA (Flash Lamp Annealing) zum Einsatz kommen. Dies ist der umgekehrte Weg zu den oben beschriebenen Experimenten, wo zuerst Al abgeschieden worden war.

Proben	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm ³	Pulszahl	Zeit, Min
FR-Ti1-38	10	400	30	750	15/5	1×10 ⁶	22

Tabelle 9: F-PI³-Parameter

Weiterhin wurden sechs dickere (10 × 10 × 3 mm, 1200 grit poliert) mit den gleichen Parametern implantiert (Tab.10).

Proben	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm ³	Pulszahl	Zeit, Min
FR-TiD1-6	10	400	30	750	15/5	1×10 ⁶	22

Tabelle 10: F-PI³-Parameter

Die Probe FR-Ti28 wurde mit XRD (X-ray diffraction) untersucht. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde im Grazing Incidence Modus (GIXRD) gemessen. Hierbei wurde ein dünner amorpher Al-Film mit einer Korngröße von ca. 3 nm gefunden (Abb.66).

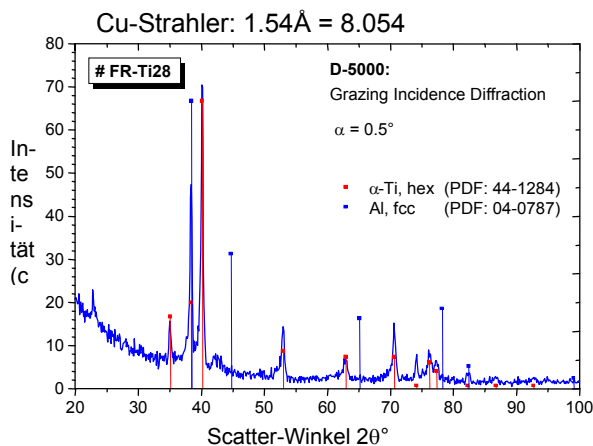


Abbildung 66: XRD-Spektrum der Probe FR-Ti28

3.2.3 Implantation von F aus einem CH₂F₂/Ar-Plasma in Titan (99.6% Ti) beschichtet mit Al (s. Tabelle 3)

Die Proben aus Tabelle 3 wurden mit Fluor durch PI³ implantiert. In Tabelle 11 sind die Implantationsparameter beschrieben.

Proben	Pulslänge, µs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm ³	Pulszahl	Zeit, Min
Al-Ti41-48	10	400	30	750	15/5	1×10 ⁶	22

Tabelle 11: Implantationsparameter der F-PI³

Das silbern/metallische Aussehen der Proben hat sich nach Implantation folgendermaßen verändert:
leicht golden (Al-Ti41 - 44), gelb/kupfern (Al-Ti45 + 46) und grau/blau (Al-Ti47 + 48).

Die Proben Al-Ti44, Al-Ti46 und Al-Ti48 wurden mit ERDA analysiert und die Tiefenprofile der Elemente Al, C, F, H, N, O und Ti in der Oberflächenrandzone gemessen (Abb.67-69).

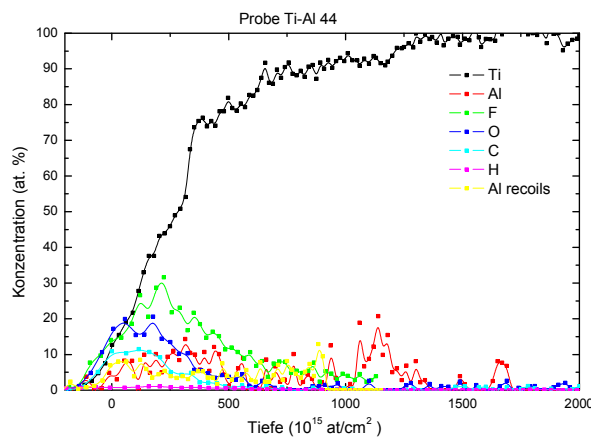


Abbildung 67: ERDA-Profile Elemente in der Randzone der Probe Al-Ti44

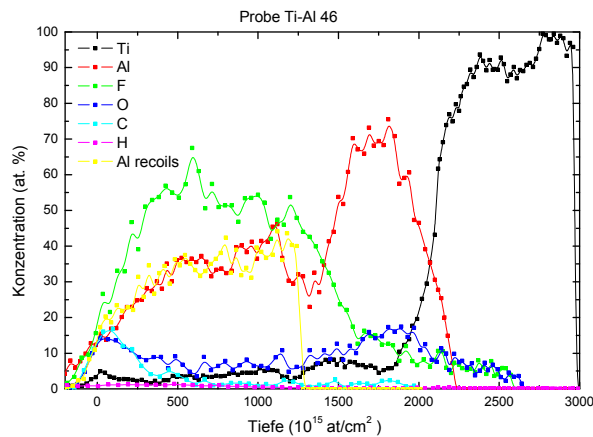


Abbildung 68: ERDA-Profile der Elemente in der Randzone der Probe Al-Ti46

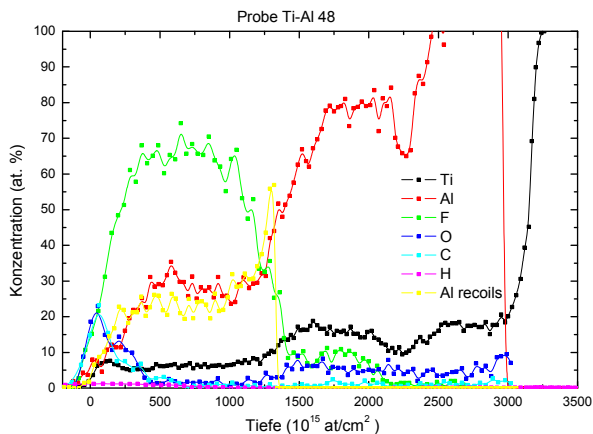


Abbildung 69: ERDA-Profile der Elemente in der Randzone der Probe Al-Ti48

Die Al-Schicht in Probe Al-Ti44 fehlt völlig. Diese Schicht wurde wahrscheinlich beim PI³-Prozess abgesputtert. Eine gewisse Menge Al wurde in das Titansubstrat eingebracht. Der Fluorpeak ist deutlich zu erkennen.

Die Probe 46 dagegen weist noch eine Al-Schicht auf. Die ursprüngliche Schichtdicke war ausreichend, um nicht alles Al von der Probe durch Sputtern zu entfernen. Das implantierte Fluor liegt in dieser Al-Zone. Geringe Mengen von Ti aus dem Substrat wurden in der Al-Zone und sogar bis an die Oberfläche nachgewiesen.

Die Probe 48 zeigt ähnliche Profile. Die Menge an Ti in der Al-Schicht ist allerdings höher und die Abreicherung von Al in der F-Schicht ist deutlicher.

3.2.4 PI³-Implantation von Ar in Si-Proben als Referenz zur Bestimmung der Ar-Dosis pro Puls (DPP) mit Blick auf eine nachfolgende Implantation und atomares Mischen durch Ar-Beschuss

Zwei Si-Proben wurden mit Ar aus einem Ar-Plasma durch PI³ implantiert (Tab.12).

Probe	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm^3	Pulszahl	Zeit, Min
Si-Ar1	10	400	30	750	20	225 000	5
Si-Ar2	10	400	30	750	20	450 000	10

Tabelle 12: PI³-Parameter der Ar-Implantation in Si-Referenzproben

Eine dritte Si-Probe wurde in einer zweiten PI³-Anlage mit Ar implantiert (Tab.13).

Probe	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm^3	Pulszahl	Zeit, Min
ArMS1	5	500	30	500	41	2×10^6	61

Tabelle 13: PI³-Parameter der Ar-Implantation in eine Si-Referenzprobe

Die resultierenden Ar-Dosen aller drei Proben sind trotz der unterschiedlichen Implantationszeiten annähernd gleich (Abb.70). Die DPP für die Proben Si-Ar1 und 2 betragen 1.2×10^{10} und $0.60 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

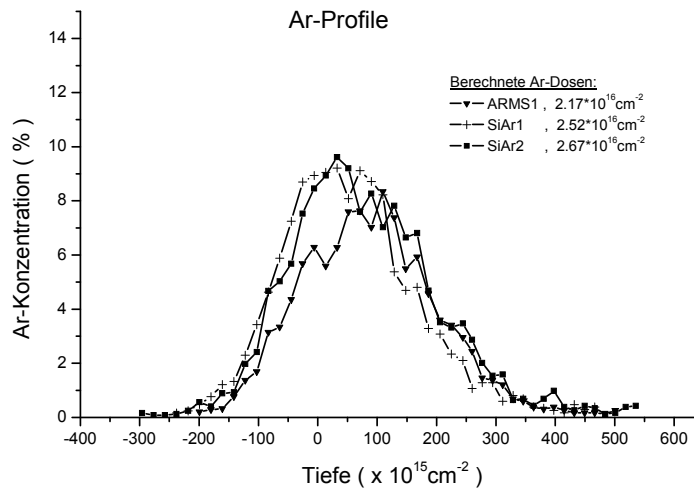


Abbildung 70: Umgewandelte RBS-Argonprofile der drei Si-Proben

Die gewählten PI³-Parameter führten zu einer Überschreitung der Sputtersättigung (Sputter Saturation Threshold, SST). Weiterhin ist bei allen drei Proben Sauerstoff gefunden worden (Abb.71). Dieser Peak bei 340 nm rührt von einer ca. 7 nm dicken SiO₂-Schicht auf der Oberfläche der Proben. Die schweren Elemente (z.B. Co, Cr,...) wurden durch eine Reaktion des Ar-Plasmas mit der Kammerwand in das Plasma und somit die Probe ARMS1 eingebracht (650 – 750 nm).

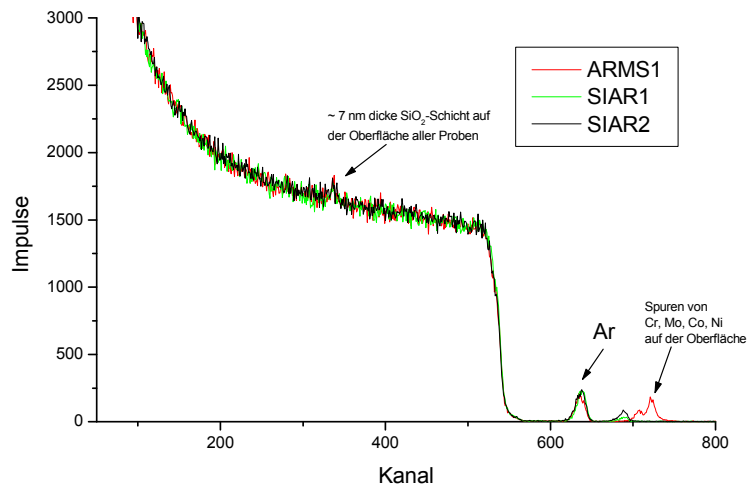


Abbildung 71: Ursprüngliche RBS-Spektren

Fünf weitere Si-Proben wurden wesentlich kürzer mit Ar implantiert (Tab.14).

Probe	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm^3	Pulszahl	Zeit, Min
Si-Ar3	10	400	30	750	25	45 000	1
Si-Ar4	10	400	30	750	25	90 000	2
Si-Ar5	10	400	30	750	25	135 000	3
Si-Ar6	10	400	30	750	25	180 000	4
Si-Ar7	10	400	30	750	25	225 000	5

Tabelle 14: PI³-Parameter der Ar-Implantation in Si

Die ursprünglichen RBS-Spektren der Proben Si-Ar 5 – 7 sind in der folgenden Abbildung (Abb.72) zu sehen.

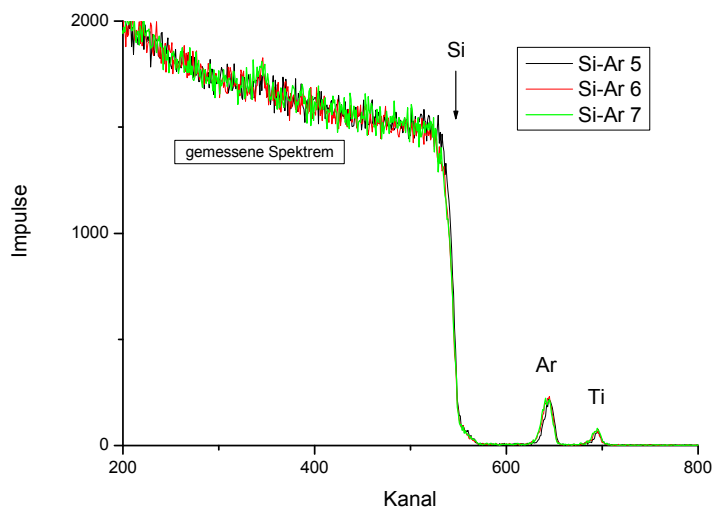


Abbildung 72: Ursprüngliche RBS-Spektren der Proben Si-Ar 5 – 7

Nachfolgende Analysen ergaben folgende Ar-Dosen;
 $0.84 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Probe 3) und $1.52 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Probe 4) (Abb.73).

Die Dosis steigt fast linear mit zunehmender Zeit an. Die DPP der Proben 3 und 4, die unterhalb der Sättigungsgrenze liegen, beträgt zum einen $1.87 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und zum anderen $1.68 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ($1.78 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ im Durchschnitt).

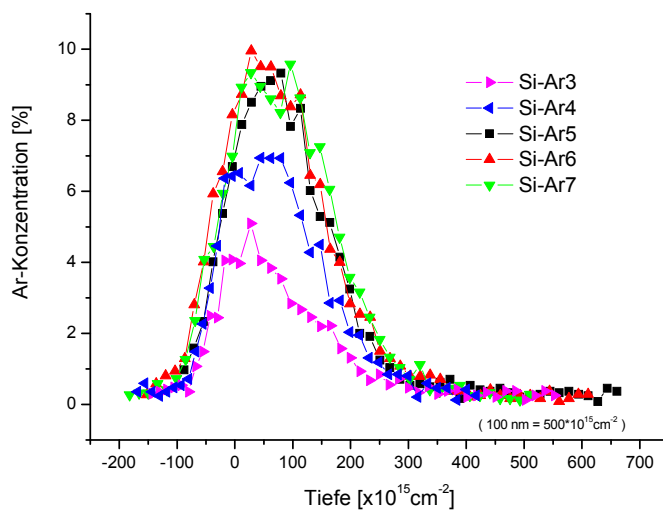


Abbildung 73: Umgewandelte RBS-Argonprofile

3.2.5 Computersimulation

Das Verhalten einer Al/Ti-Struktur während Ar-Bombardement durch PI³ mit 30 keV wurde mit Hilfe einer modifizierten Version des Programms TRIDYN simuliert [16]. Das Programm arbeitete ursprünglich nur mit ballistischen Effekten, wurde aber so optimiert, um auch die Struktur der Materialien bzw. Ionen zu berücksichtigen.

Zuerst wurde das Verhalten einer 60 nm dicke Al-Schicht auf Ti simuliert (Abb. 74).

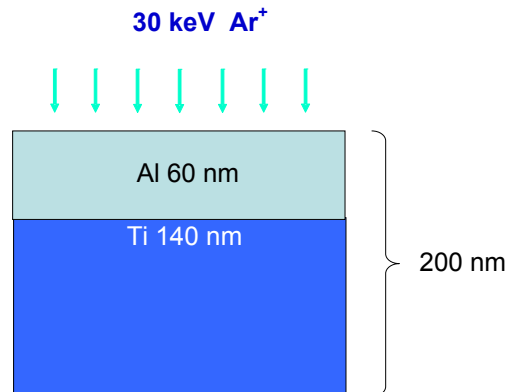


Abbildung 74: Schema der Simulation

Die simulierten Al- und Ti-Profile bei verschiedenen Ar-Ionenströmen sind in der folgenden Abbildung (Abb. 75) zu sehen.

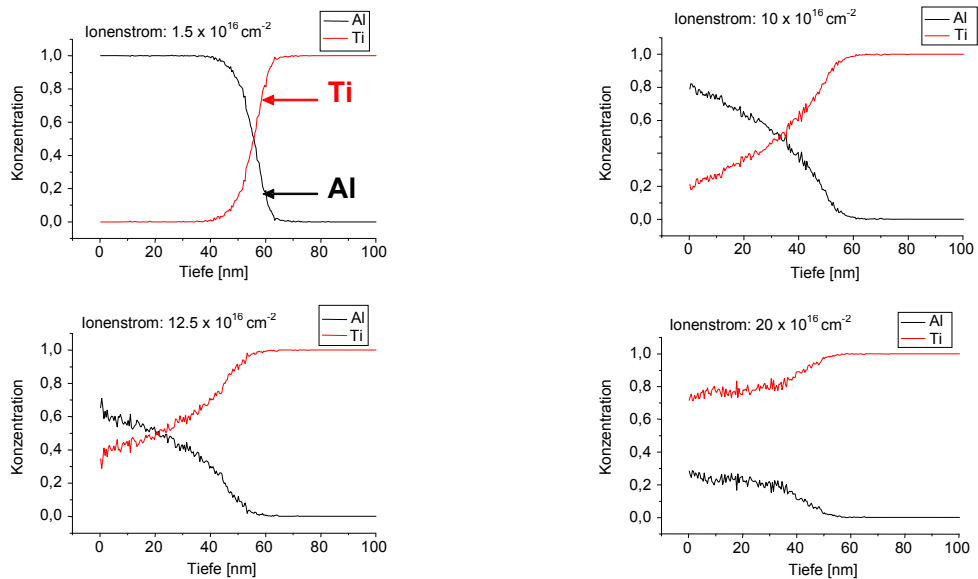


Abbildung 75: Simulierte Al- und Ti-Profile

Weiterhin wurde das Verhalten von reinem Ti in einem Ar/CH₂F₂-Plasma simuliert (Abb.76).

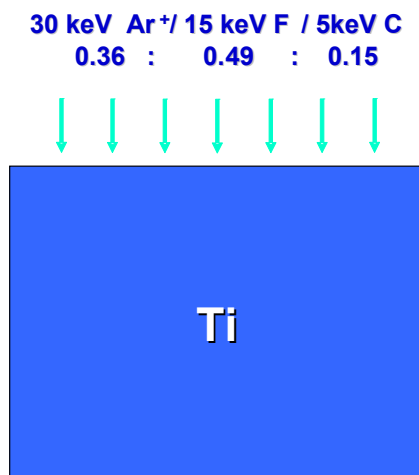


Abbildung 76: Schema der Simulation

Die berechneten Profile von C, F und Ti sind in der folgenden Abbildung mit zunehmender Dosis dargestellt (Abb. 77).

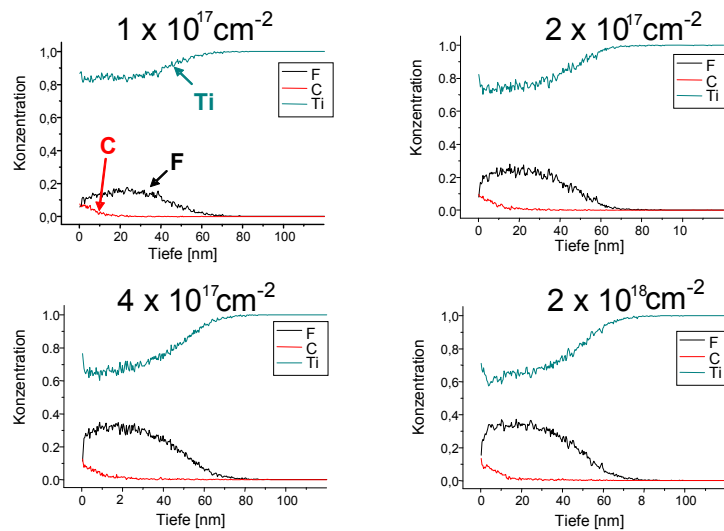
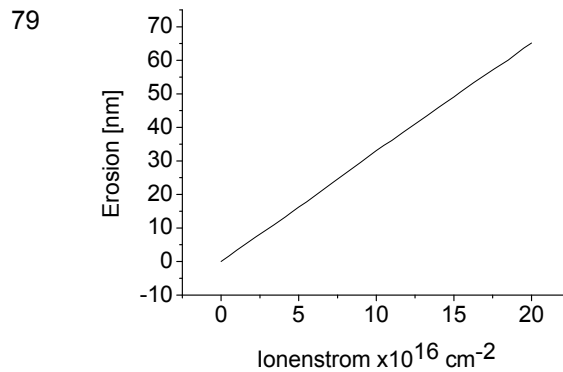
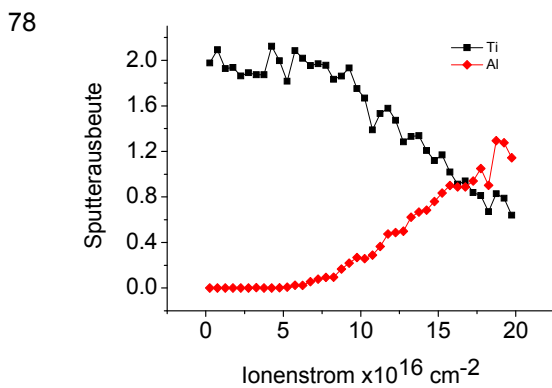


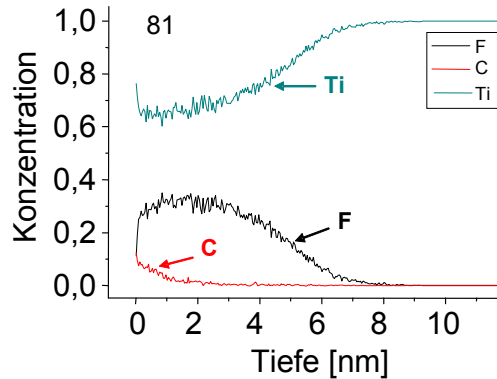
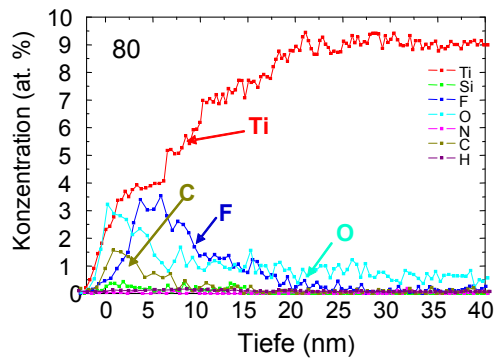
Abbildung 77: Simulierte C-, F- und Ti-Profile

Für einen Ionenstrom von $1.25 \times 10^{17} \text{ Ar/cm}^2$ wurde die Sputterausbeute und die Erosionsrate bestimmt (Abb.77, 78). Die Erosion der Oberfläche steigt linear mit zunehmendem Ionenstrom an.



Abbildungen 78 + 79: Sputterausbeute und Erosion in Abhängigkeit vom Ionenstrom

Die berechneten Profile wurden mit gemessenen Profilen (ERDA) verglichen (Abb.80, 81). Die berechneten Profile ergeben eine gute Übereinstimmung, was die Bedeutung der Simulation zur Abschätzung der Implantation unterstreicht. Die Unterschiede z.B. in der geringeren gemessenen als der berechneten Eindringtiefe von F liegen darin, dass das Programm reale Prozesse wie Diffusion oder chemische Reaktionen u.Ä. nicht berücksichtigen kann.



ERDA-

F-PI³ von Ti: 30 kV, 400 W, 750 Hz, 10⁶ Pulse

Simulation (nur ballistische Effekte)

$$D_F = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$$

Abbildungen 80 + 81: Gemessene (links) und berechnete Tiefenprofile (rechts)

3.2.6 Ar-Bombardement durch PI³ auf mit Al besputterte Ti-Proben

In Tabelle 15 sind die Parameter der Ar-PI³ beschrieben. Zwei Proben wurden etwas länger behandelt. Durch ein Ar-Bombardement sollte ein Mischen von Al und Ti erreicht werden und so eine Al/Ti-Schicht erzeugt werden.

Proben	Pulslänge, μs	RF-Leistung, W	Spannung, kV	Frequenz, Hz	Gasfluss, Scm ³	Pulszahl	Zeit, Min
FR-Ti25	10	400	30	750	25	675 000	15
FR-Ti26	10	400	30	750	25	675 000	15
FR-Ti35	10	400	30	750	25	675 000	15
FR-Ti36	10	400	30	750	25	675 000	15
Al-Ti 100	10	400	30	750	25	675 000	15
Al-Ti 101	10	400	30	750	25	675 000	15
FR-Ti37	10	400	30	750	25	1×10 ⁶	23
FR-Ti38	10	400	30	750	25	1×10 ⁶	23

Tabelle 15: Parameter der Ar-PI³

3.2.7 Kombination von PI³ und MS (Forschungsstelle 2)

Eine neue Anlage wurde aufgebaut, um Magnetronspuffern (MS) und PI³ in einer Apparatur durchführen zu können, was eine technische Umsetzung begünstigen würde. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 82) ist ein Schema der neuen Anlage gezeigt. Die ersten Vorversuche zur Synchronisation sind gelaufen (Abb.83). Die Behandlung von Ti-Proben hat begonnen.

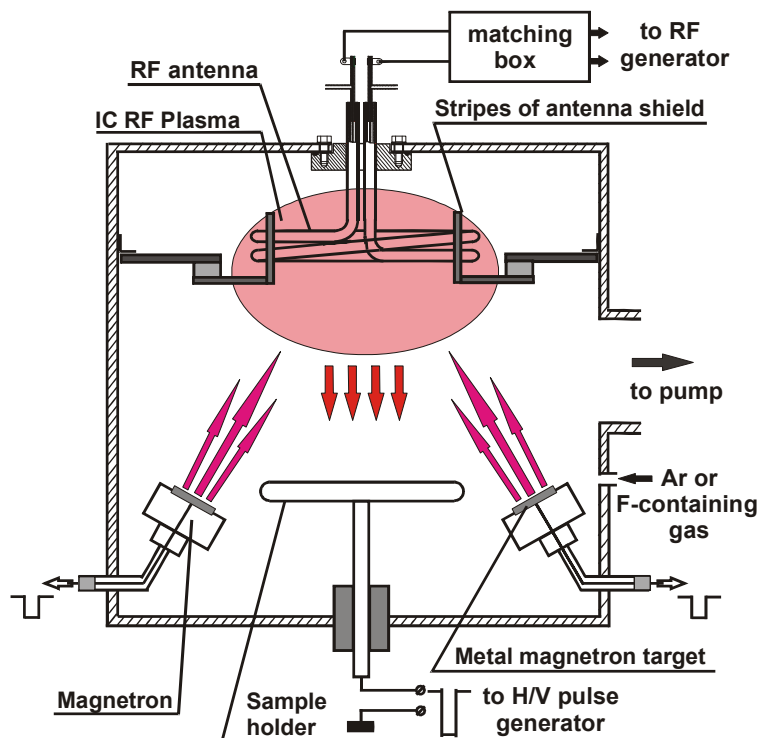


Abbildung 82: Schema der neuen Apparatur

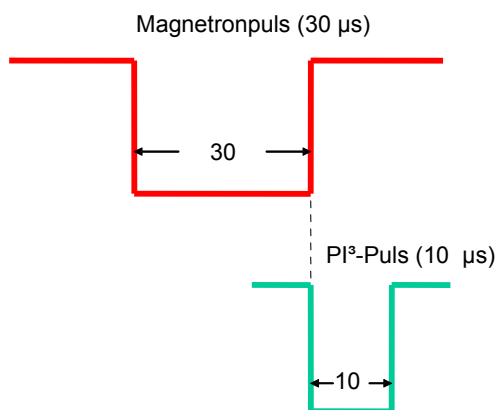


Abbildung 83: Synchronisation von MS und PI³

3.2.8 Flash Lamp Annealing (FLA) Experimente (Forschungsstelle 2)

Die Zeit eines Blitzes betrug bei allen Versuchen 20 ms. Jede Probe wurde vor Versuchsbeginn für 3 min bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt. Die Experimente fanden unter Ar-Atmosphäre (Schutzgas) statt. Die maximale Probentemperatur kann mit folgender Gleichung ermittelt werden;

$$T_{\max} = T_p + T_f \quad (\text{Gl.1})$$

wobei T_{\max} die maximale Temperatur, T_p die Vorbehandlungstemperatur (z.B. 300°C) und T_f die Temperatur des Blitzlichtes (Flash) sind.

T_p ist unabhängig vom Blitz. T_f hängt von der Energiedichte des Blitzes und der angelegten Spannung ab. Das Ergebnis kann mit Hilfe einer Kurve bestimmt werden.

Ein Schema der Versuche ist in Abbildung 84 gezeigt.

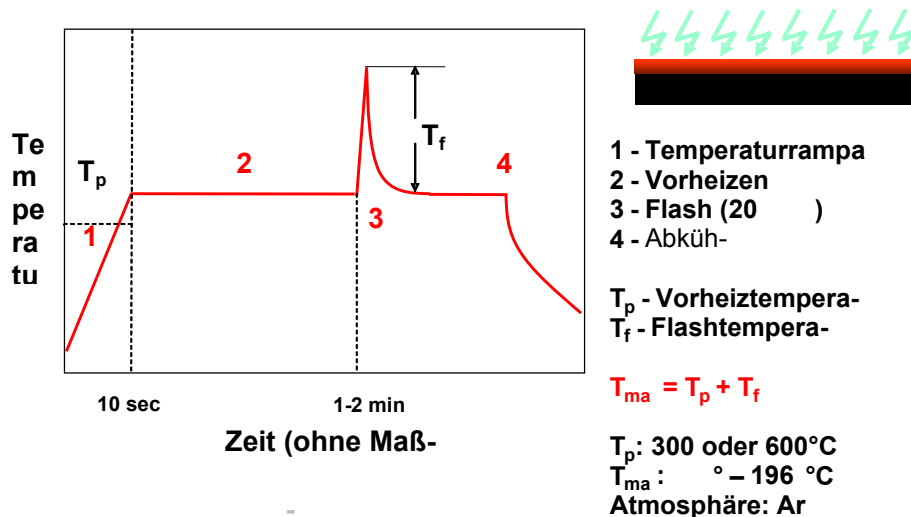


Abbildung 84: Schema eines FLA-Experiments

In Abbildung 85 ist die berechnete Temperaturverteilung als eine Funktion der Zeit in verschiedenen Tiefen (μm) in einem Al/Ti-Gefüge bestehend aus einem 100 nm dicken Al-Schicht auf einem 1 mm dicken Ti-Substrat. Der Blitz dauerte 20 ms und die Energiedichte betrug 60 J/cm². Die Probe wurde bei 300°C vorbehandelt.

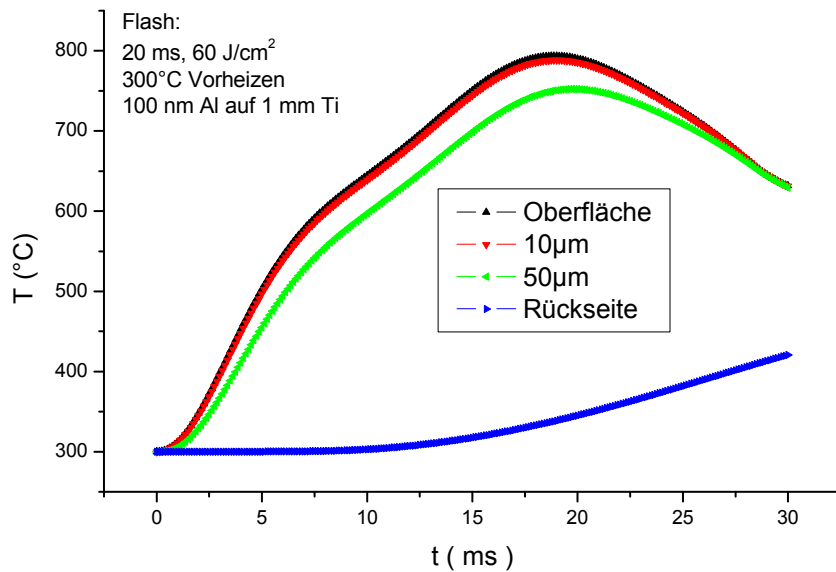


Abbildung 85: Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Zeit in verschiedenen Tiefen

Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich für eine Al/Ti-Struktur bestehend aus einer 50 nm dicken Al-Schicht auf einen 1 mm dicken Ti-Substrat bei 3 ms Flashzeit, aber Energiedichte (60 J/cm²) und Temperatur (300°C) (Abb.86).

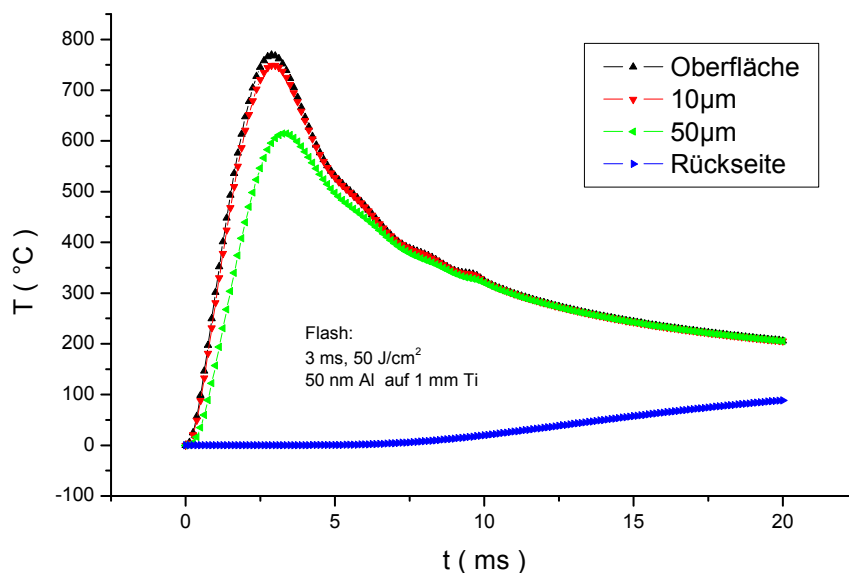


Abbildung 86: Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Zeit in verschiedenen Tiefen

Die Berechnungen wurden mit Hilfe eines Modells der Universität Cambridge durchgeführt [17]. Hierbei wurden noch folgende Parameter berücksichtigt (Tab.16):

Parameter	Aluminium	Titan
Wärmeleitfähigkeit [W/cm× K]	2.37	0.219
Dichte [g/cm ³]	2.7	4.5
Spezifische Wärme [J/g]	0.9	0.52
Refraktiver Index n	0.7	1.8
Adsorptionsindex k	0.7	2.4

Tabelle 16: Parameter zur Berechnung der Temperaturverteilung

Die optischen Parameter n und k hängen sehr von der Wellenlänge des Lichts ab. Deren Werte wurden für eine Wellenlänge wie die der Spektralverteilung des verwendeten Blitzlichtes genommen (Wellenlänge 0.5 µm = 2.5 eV Photonenenergie).

Beschreibung der Versuche:

Serie 1:

- 1) Abscheidung von Al durch Magnetronspütern
- 2) FLA der Al/Ti-Strukturen
- 3) Einseitige PI³ von F aus einem CH₂F₂/Ar-Plasma mit folgenden Parametern ($\tau = 10\mu\text{s}$, $P = 400\text{ W}$, $U = 30\text{ kV}$, $f = 750\text{ Hz}$, $GFR = 15/5$, $N = 1 \times 10^6$, $t = 22\text{ min}$).

Al-Schichten von 100 bzw. 250 nm Dicke wurden beidseitig auf 6 Titanproben aufgebracht, und diese mit FLA behandelt (Tab.17).

Probe	Al-Schichtdicke, nm	Energiedichte, J/cm ²	Spannung, kV	T _p , °C	T _f , °C	T _{max} , °C
F-100A	100	60	2.25	300	360	660
F-250A	250	60	2.25	300	360	660
F-100B	100	52	2.10	300	310	610
F-250B	250	78	2.40	300	410	710
F-100C	100	107	2.80	300	550	850
F-250C	250	107	2.80	300	550	850

Tabelle 17: Parameter der FLA

Die Proben wurden mit RBS analysiert. Die Spektren sind in Abbildung 87 zu sehen. Die Probe F-250B zeigt eine bläuliche Oberfläche, ähnlich denen von optimal implantierten TiAl-Proben. Die Unterschiede der Proben 100 A – C sind nur gering, obwohl die Temperaturen von 610 über 660 bis 810°C ansteigen.

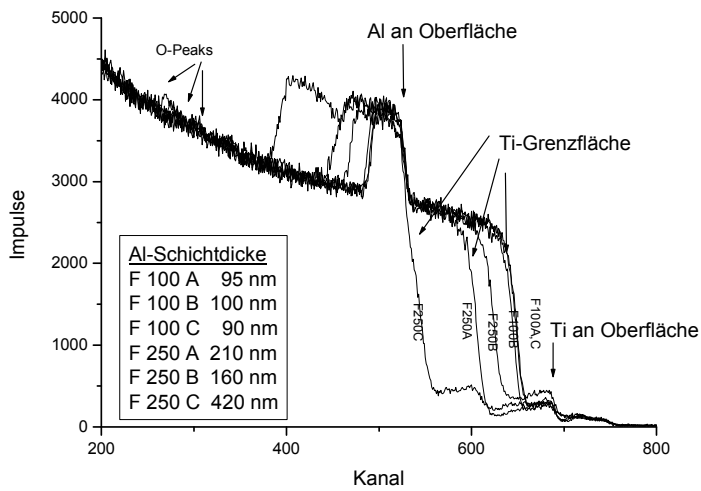


Abbildung 87: RBS-Spektren der Ti-Proben nach Al-Abscheidung und FLA. Die gemessenen Al-Schichtdicken sind in der Abbildung angeführt. Die Unterschiede zu den DEKTAK-Tiefenprofilen ergeben sich aus den Ungleichmäßigkeiten der Schichten.

Die Probe F250B wurde mit ERDA analysiert (Abb.88).

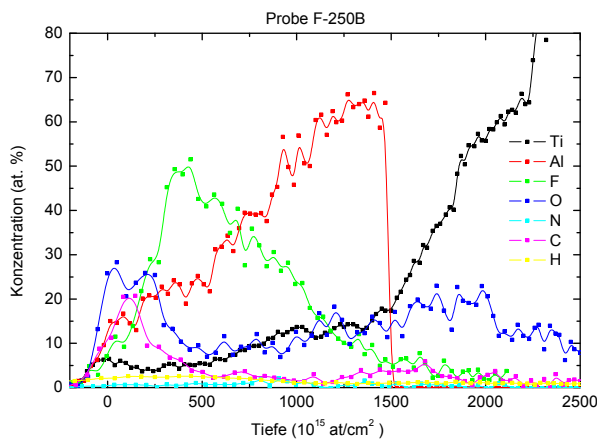


Abbildung 88: ERDA-Profile der Elemente in der Probe F-250B

Serie 2:

- 1) Abscheidung von Al durch Magnetronspütern
- 2) FLA der Al/Ti-Strukturen
- 3) Einseitige PI³ von F aus einem CH₂F₂/Ar-Plasma mit folgenden Parametern ($\tau = 10\mu\text{s}$, $P = 400\text{ W}$, $U = 30\text{ kV}$, $f = 750\text{ Hz}$, $GFR = 15/5$, $N = 1 \times 10^6$, $t = 22\text{ min}$).

Die Parameter der FLA sind in der folgenden Tabelle verzeichnet (Tab.18).

Probe	Al-Schichtdicke, nm	Spannung, kV	T _p , °C	T _f , °C	T _{max} , °C
F-100D1	100	3.48	300	850	1150
F-100D2	100	3.96	300	1100	1400
F-100D3	100	4.40	300	1360	1660
F-100D4	100	2.80	600	550	1150
F-100D5	100	3-38	600	800	1400
F-100D6	100	3-89	600	1060	1660
F-290E1	290	4.40	300	1360	1660
F-290E2	290	3.89	600	1060	1660
F-290F1	250	3.89	600	1060	1660

Tabelle 18: Parameter der FLA

Die Proben D3, D5 und D6 sowie E2 sind vor der F-PI³ mit ERDA analysiert worden. Die Abbildungen 89 – 92 zeigen die Tiefenprofile in der Oberflächenrandzone.

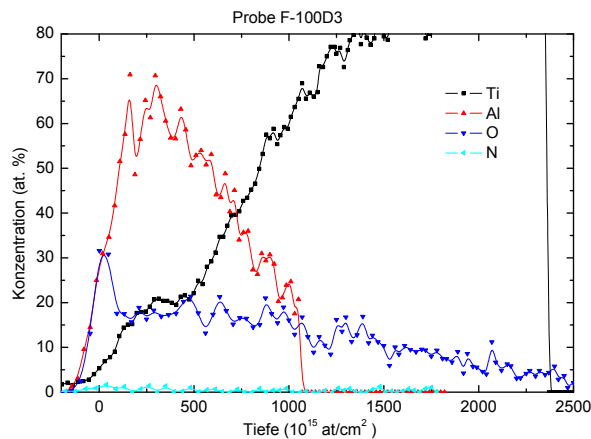


Abbildung 89: ERDA-Profile der Elemente in der Oberfläche der Probe F-100D3

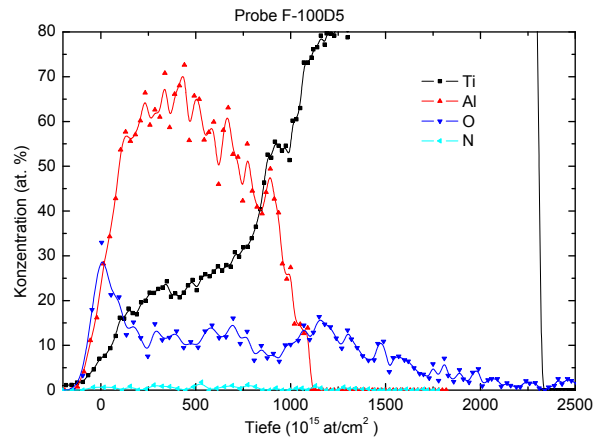


Abbildung 90: ERDA-Profile der Elemente in der Oberfläche der Probe F-100D5

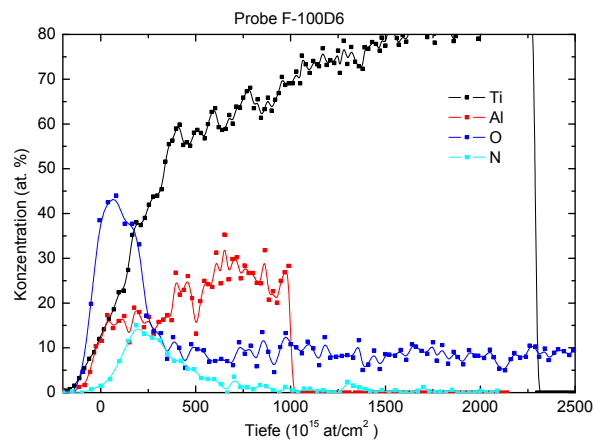


Abbildung 91: ERDA-Profile der Elemente in der Oberfläche der Probe F-100D6

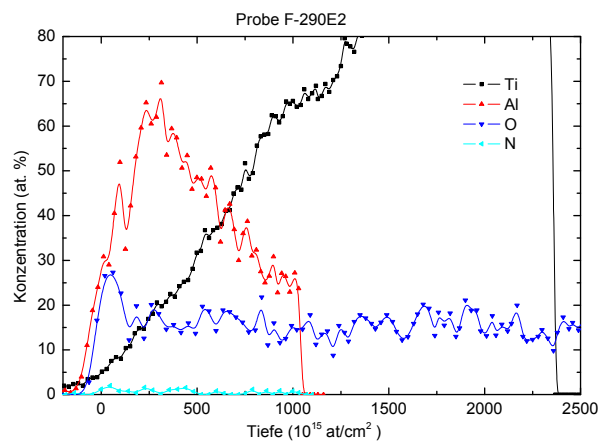


Abbildung 92: ERDA-Profile der Elemente in der Oberfläche der Probe F-100E2

Die Probe F-100D3 wurde zusätzlich noch röntgenographisch untersucht. In Abbildung 93 ist das XRD-Spektrum zu sehen. Die Signale lassen sich Ti und TiAl_3 zuordnen. Das Si-Signal wurde durch den Probenhalter verursacht.

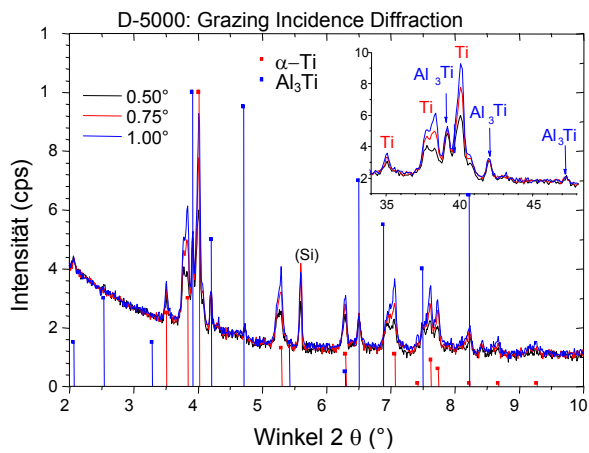


Abbildung 93: XRD-Spektrum der Probe F-100D3

Nach F-PI³ wurde die Elementverteilung in den Oberflächenrandzone der Probe F-100D4 mit ERDA bestimmt (Abb.94).

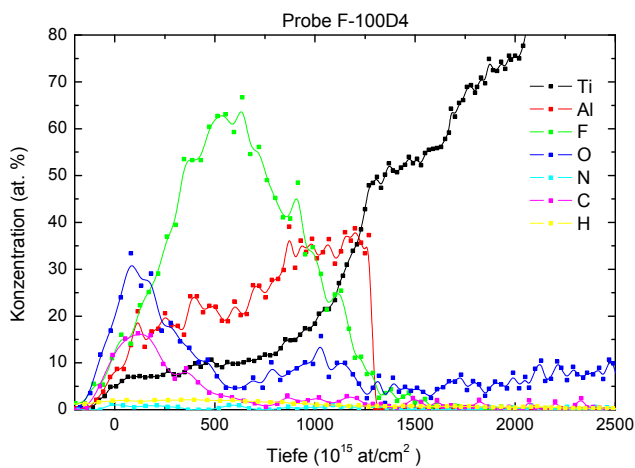


Abbildung 94: ERDA-Profile der Elemente in der Oberfläche der Probe F-100D4

Serie 3:

- 1) Einseitige PI³ von F aus einem CH₂F₂/Ar-Plasma mit folgenden Parametern ($\tau = 10\mu\text{s}$, $P = 400\text{ W}$, $U = 30\text{ kV}$, $F = 750\text{ Hz}$, $GFR = 15/5$, $N = 1 \times 10^6$, $t = 22\text{ min}$).
- 2) Abscheidung von Al durch Magnetronspütern
- 3) FLA der Al/Ti-Strukturen

Die PI³ von Fluor wurde hier vor der Al-Abscheidung durchgeführt. Die Parameter der FLA sind in Tabelle 19 zu sehen.

Probe	Al-Schichtdicke, nm	Spannung, kV	T _p , °C	T _f , °C	T _{max} , °C
FR-Ti5	105	2.80	600	550	1150
FR-Ti6	105	3.38	600	800	1400
FR-Ti7	105	3.89	600	1060	1660

Tabelle 19: Parameter der FLA

Die Tiefenprofile der Proben FR-Ti5-7 wurden mit ERDA untersucht (Abb.95-97).

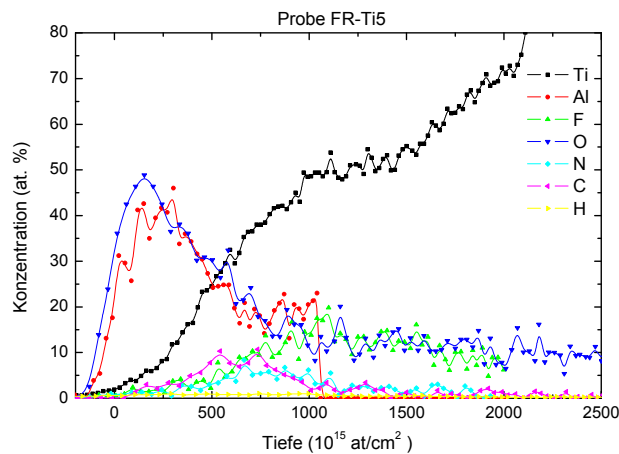


Abbildung 95: ERDA-Profil der Probe FR-Ti5

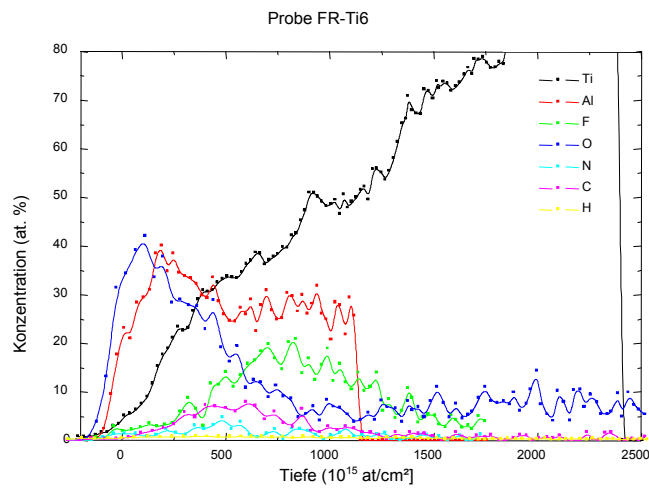


Abbildung 96: ERDA-Profil der Probe FR-Ti6

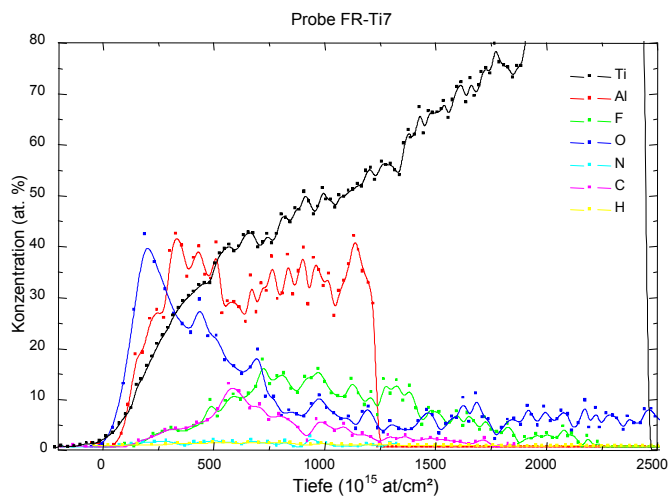


Abbildung 97: ERDA-Profil der Probe FR-Ti7

3.3 Oxidationsversuche (Forschungsstelle 1)

3.3.1 Thermogravimetrische Analyse und Nachuntersuchungen

Das Oxidationsverhalten der Legierungen wurde zunächst während des Aufheizens (1 K/min) beobachtet. In Abbildung 98 sind die TGA-Kurven der einzelnen unbehandelten Legierungen beim Aufheizen auf 900°C zu sehen. Die Verläufe bis ca. 600°C sind gleich. Die Starttemperatur war ca. 20°C, so dass nach 10 Stunden eine Ofentemperatur von etwa 620°C erreicht war. Die Endtemperatur von 900°C war nach ca. 14,5h erreicht. Bei einer Temperatursteigerung auf 700°C steigen die Kurven von reinem α -Titan (Ti-99.4%) und der α/β -Legierung Ti-6Al-4V stark an, was auf verstärkt einsetzende Oxidation hinweist. Der Anstieg bei den übrigen Legierungen setzt später ein. Stöchiometrisches TiAl (Ti/Al = 1/1), welches beispielhaft aus dem Projekt 104 ZBG übernommen wurde, zeigt den spätesten Anstieg, was auf den höchsten Al-Anteil zurückgeführt werden kann. Das Aluminium verbessert die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit. Das Massenänderungsverhalten von reinem Titan und der α/β -Legierung bei 900°C zeigt einen starken Anstieg und somit eine schlechtere Beständigkeit (Abb.99). Diese Versuche wurden daher nach 10 h auf Temperatur abgebrochen. Die anderen Legierungen sind deutlich stabiler, wobei sowohl Ti₃Al und Ti 6242 ($\Delta M_{\max} \approx 15 \text{ mg/cm}^2$) als auch TiAl und IMI 834 ($\Delta M_{\max} \approx 5 \text{ mg/cm}^2$) ähnlich verlaufen.

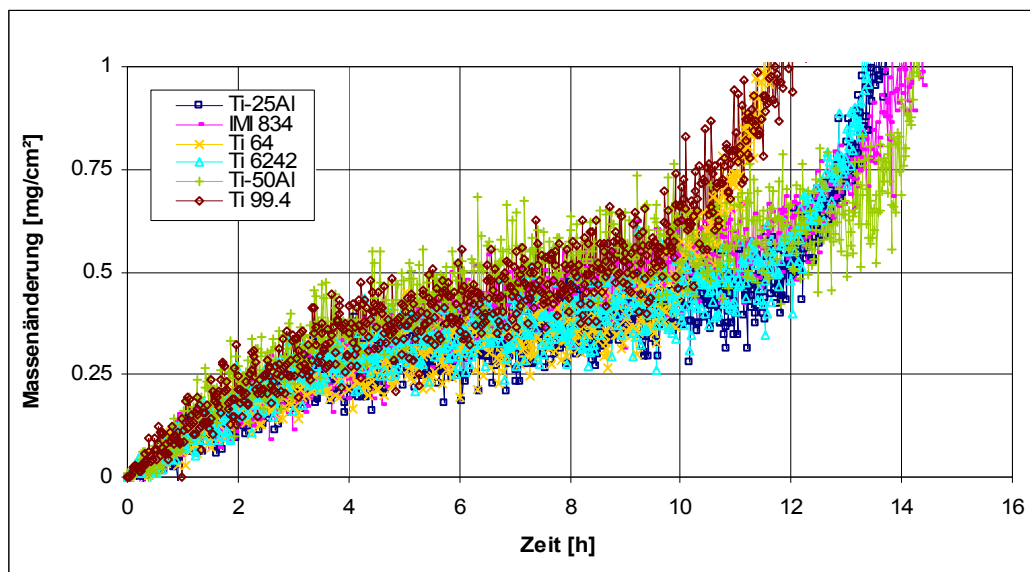


Abbildung 98: TGA-Kurven der untersuchten Legierungen beim Aufheizen in synthetischer Luft (1 K/min)

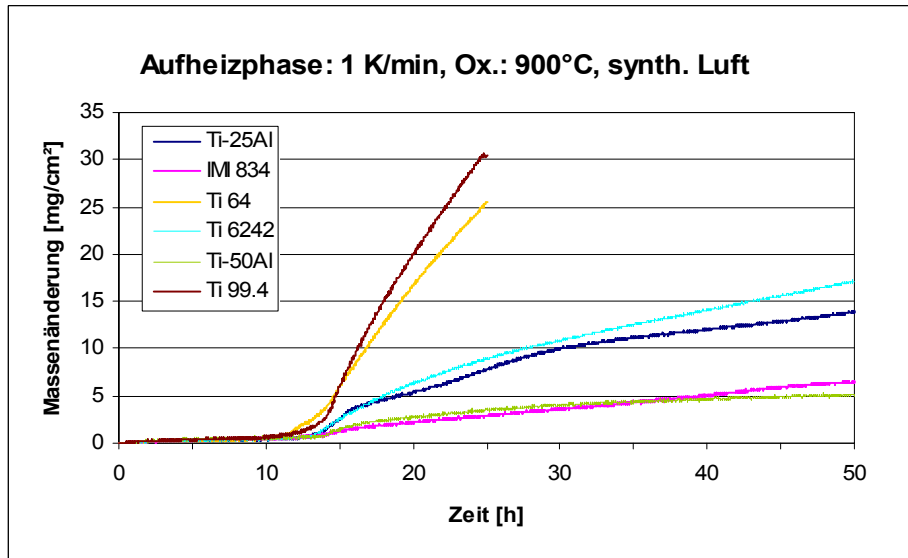


Abbildung 99: TGA-Kurven der untersuchten Legierungen beim Aufheizen und bei 900°C in synthetischer Luft

Das Oxidationsverhalten von Ti_3Al wurde näher untersucht. Proben nach Alitierung, der Fluorimplantation mittels PI^3 (s. Kap. 3.2), Flüssigphasenfluorierung und der Kombination von Alitierung plus Fluorierung durch Besprühen wurden oxidiert. Das unbehandelte Material zeigt nach 100h bei 900°C in synthetischer Luft eine stetige Massenzunahme bis ca. 20 mg/cm² (Abb. 100). Hieraus ergibt sich folgende Wachstumskonstante $k_p = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \times \text{s}$. Die zweite Probe wurde mit 10 K/min aufgeheizt, so dass deren Zeit auf Temperatur nur ca. 85.5 h betrug, da das Aufheizen auf 900°C ca. 14.5 h dauerte.

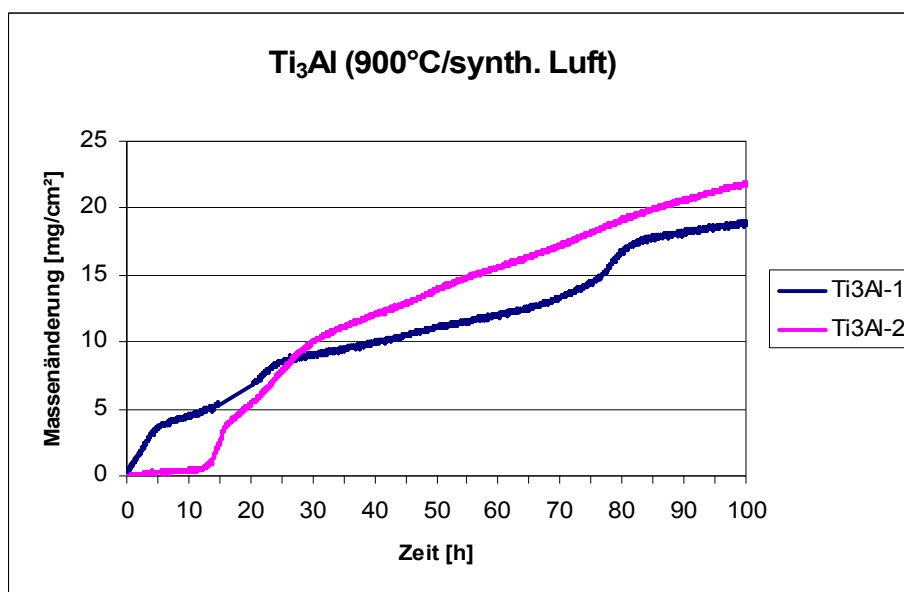


Abbildung 100: TGA-Ergebnisse von unbehandeltem Ti_3Al bei 900°C

Die PI³ von Fluor beeinflusst die Oxidation bei 900°C nicht positiv. Die Oxidation verläuft eher beschleunigt ab (Abb. 101), was auf eine negative Wirkung schließen lässt, wie sie z.B. bei der Chlorkorrosion beobachtet wird [18]. Eine Alitierung mittels des Pulverpackverfahrens verbessert das Oxidationsverhalten von Ti₃Al (Abb.102). Eine Fluorierung durch einen Flüssigphasenprozess bewirkt eine ähnliche Verbesserung (Abb. 103), was zeigt, dass eine Fluorierung durchaus einen positiven Effekt erzielen kann. Die F-PI³ muss dahin noch optimiert werden.

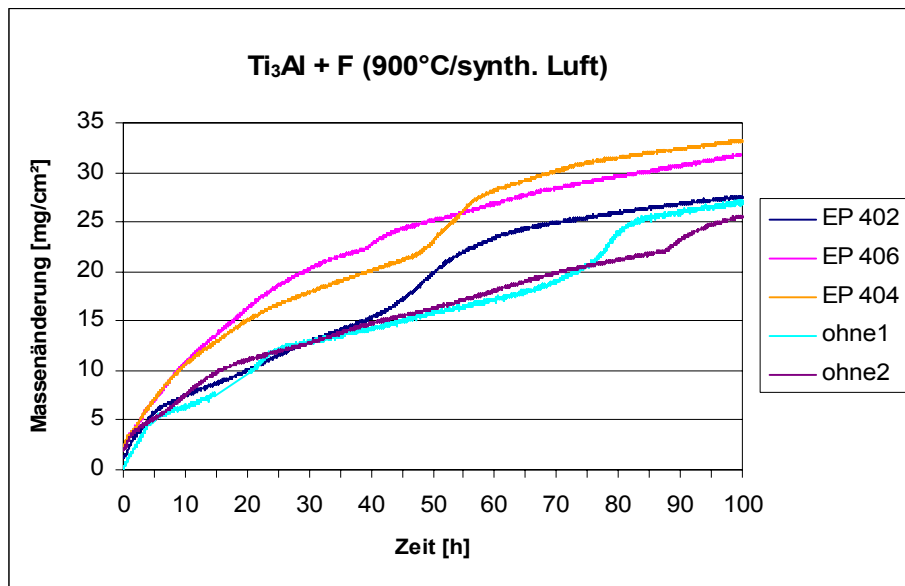


Abbildung 101: TGA-Ergebnisse von F-implantiertem Ti₃Al bei 900°C

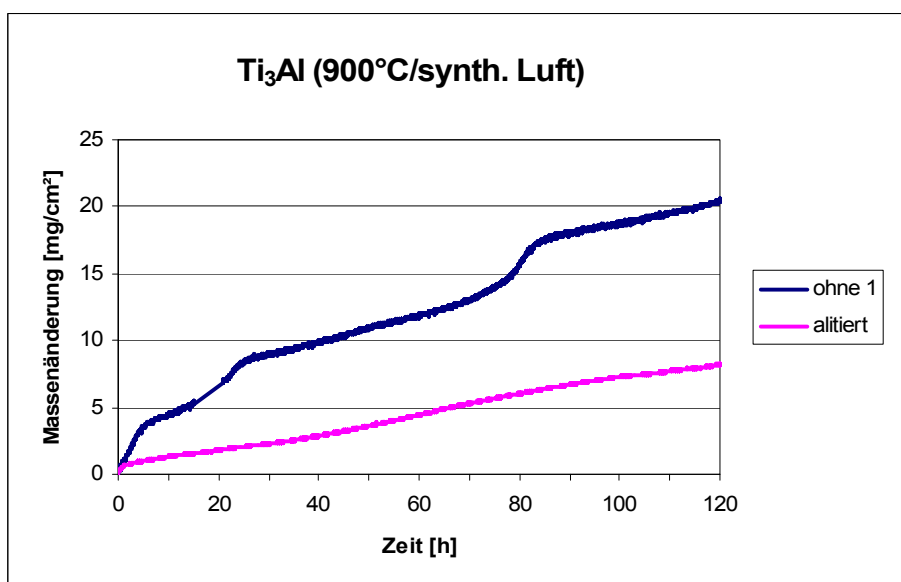


Abbildung 102: TGA-Ergebnis von alitiertem Ti₃Al bei 900°C

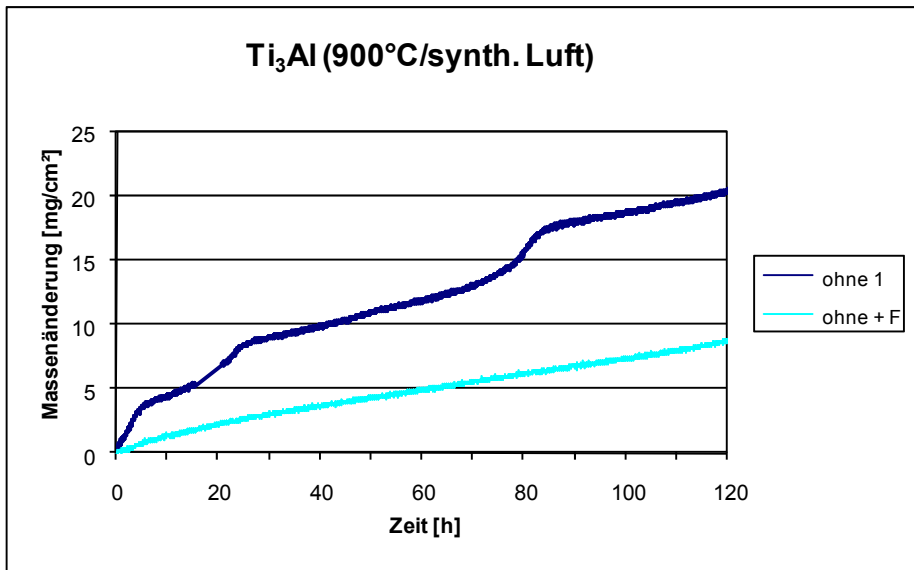


Abbildung 103: TGA-Ergebnis von über einen Flüssigphasenprozess fluoriertem Ti₃Al bei 900°C

Die Kombination von Alitierung und Flüssigphasenfluorierung bewirkt eine weitere Absenkung der Massenzunahme. Die Massenzunahme der behandelten Probe nach 120h liegt bei 4 mg/cm² (Abb.104). Die parabolische Wachstumskonstante beträgt somit $3.7 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$.

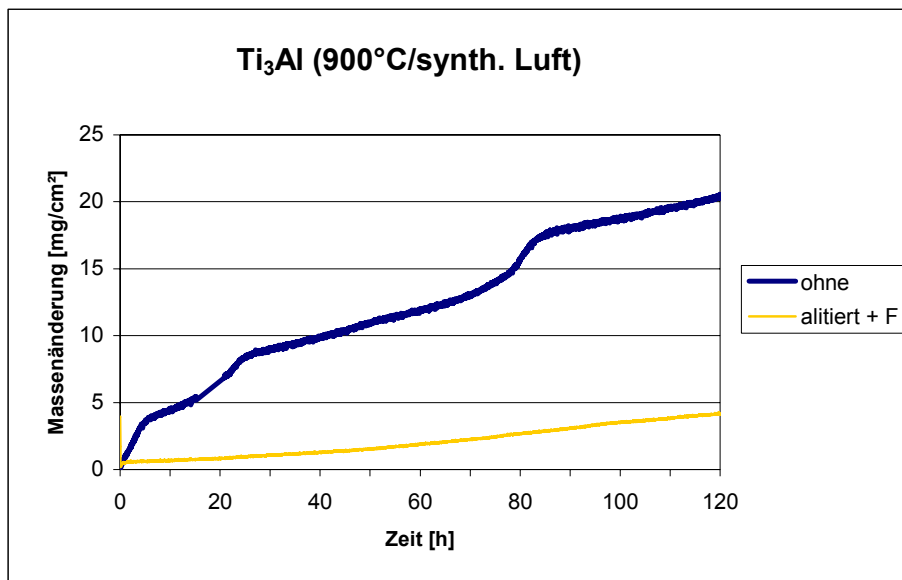
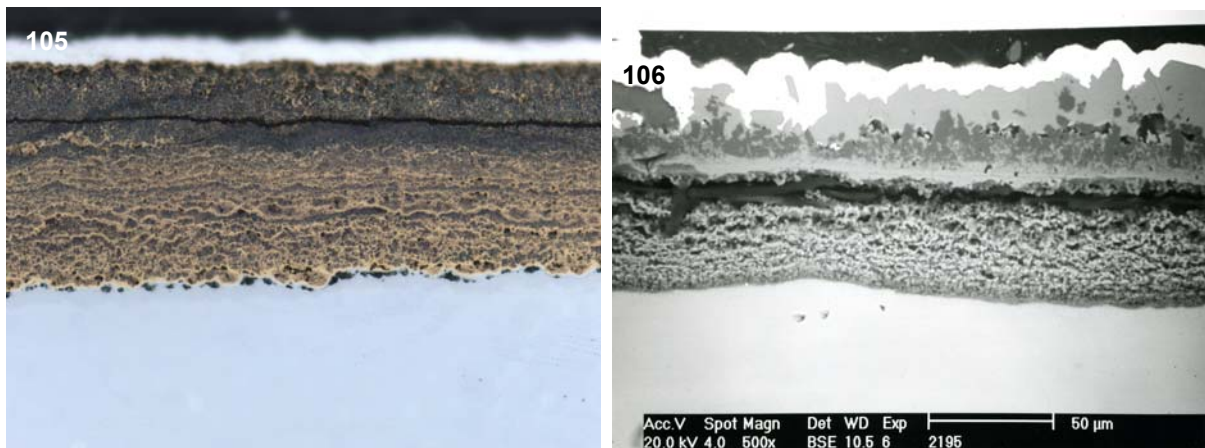
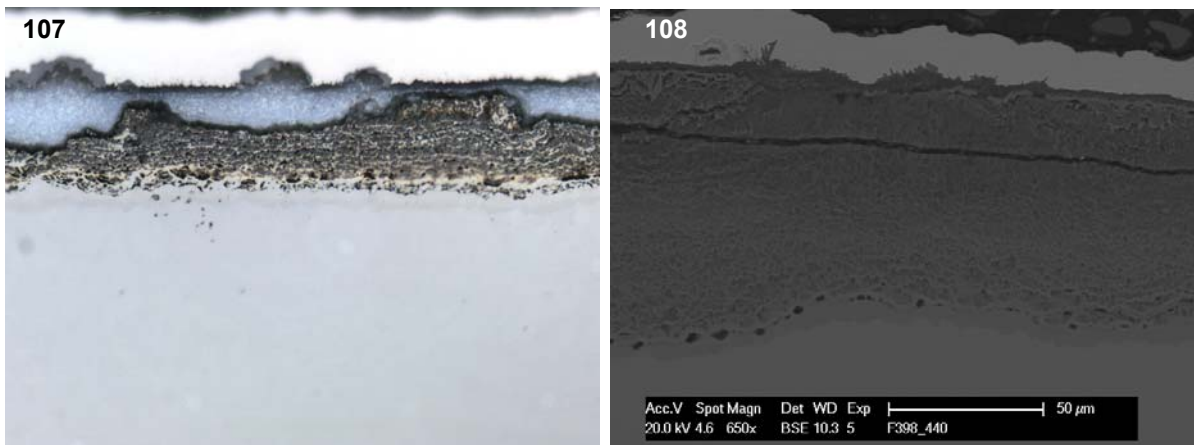


Abbildung 104: TGA-Ergebnis von alitiertem plus fluoriertem Ti₃Al bei 900°C

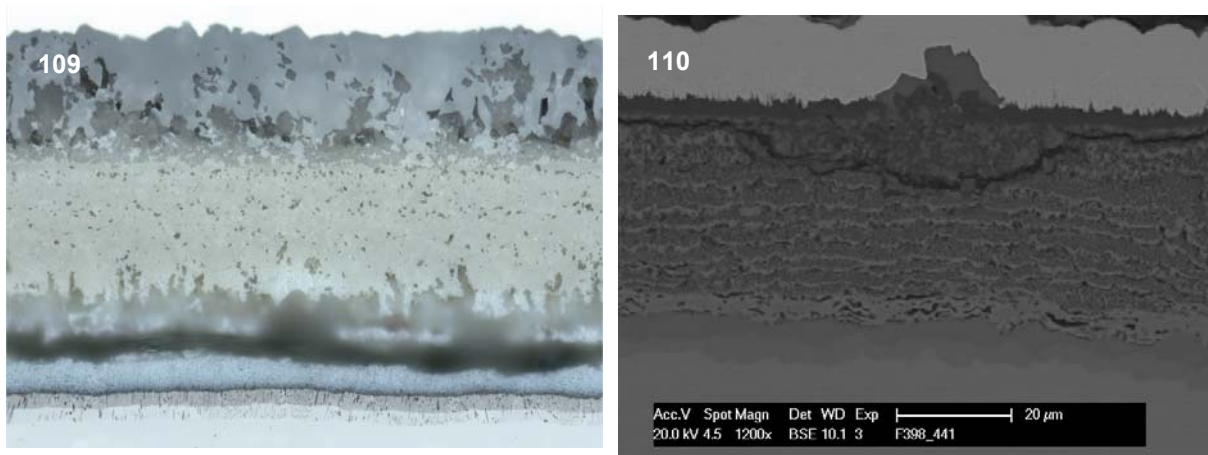
Die metallographischen Querschliffe der Ti_3Al -Proben bestätigen die TGA-Ergebnisse. In Abbildung 105 ist die metallographische Aufnahme der unbehandelten Ti_3Al -Legierung gezeigt. Die Oxidschicht ist über $110\ \mu m$ dick und an der Metallrandzone mit Nitriden durchsetzt. Dort ist auch ein Spalt zu erkennen. Die Flüssigphasenbehandlung mit einer Fluorverbindung und anschließender Hochtemperaturexposition kann die Bildung einer Mischoxidschicht aus TiO_2 und Al_2O_3 nicht verhindern (Abb.106). Diese Oxidschicht ist dünner ($\sim 100\ \mu m$), aber dafür stärker mit Rissen durchzogen. Auf der alitierten Probe hat sich eine ca. $70\ \mu m$ dicke Schicht aus TiO_2 , Al_2O_3 und Nitriden gebildet (Abb.107, 108). An der Grenzfläche Metall/Oxid finden sich Poren. Die Diffusionszone ist noch erkennbar. Eine Kombination von Alitierung und Fluorierung verbessert die Oxidationsbeständigkeit noch weiter. Die Mischoxidschicht ist am dünnsten (μm) und die Anzahl der Risse und Poren vor allem an der Grenze Metall/Oxid ist am geringsten (Abb.109, 110).



Abbildungen 105 + 106: Metallographische Aufnahmen der unbehandelten oxidierten Ti_3Al -Probe (links) und der Flüssigphasen fluorierten und oxidierten Ti_3Al -Probe ($900^\circ C/120h/synth.$ Luft)



Abbildungen 107 + 108: Metallographische Aufnahme (links) und REM-Aufnahme (rechts) der alitierten und oxidierten Ti_3Al -Probe ($900^\circ C/120h/synth.$ Luft)



Abbildungen 109 + 110: Metallographische Aufnahme (links) und REM-Aufnahme (rechts) der alitierten + fluorierten und oxidierten Ti_3Al -Probe ($900^{\circ}C/120h/synth.$ Luft)

Als Zwischenfazit lässt sich feststellen, dass die bisher beschriebenen Versuche das grundsätzliche Potential einer kombinierten Alitierung + Fluorierung erkennen lassen. Die Bildung einer reinen, schützenden Al_2O_3 -Schicht ist zwar mit diesen Methoden noch nicht gelungen, wobei aber auch gesagt werden muss, dass $900^{\circ}C$ als Einsatztemperatur für Ti_3Al -Bauteile zu hoch ist und diese Versuche zunächst orientierenden Charakter hatten.

Die weiteren Oxidationsversuche wurden bei $600^{\circ}C$ durchgeführt. Die Temperatur von $600^{\circ}C$ wurde gewählt, da diese eine obere Grenze für Titanbauteile darstellt. Die Legierungen Ti_3Al (25 at.% Al) und Ti (0 at.% Al) wurden näher untersucht. Diese beiden Legierungen grenzen die Al-Gehalte technischer Ti-Legierungen ein, wobei gesagt werden muss, dass aufgrund seiner Eigenschaften Ti_3Al nicht für einen technischen Einsatz vorgesehen ist. Die nachfolgenden Ergebnisse sind daher als grundlegende Untersuchungen zu verstehen.

In Abbildung 111 ist die Massenänderung von unbehandelten Ti_3Al beim Aufheizen bis 600°C , auf Temperatur und beim Abkühlen in synthetischer Luft gezeigt.

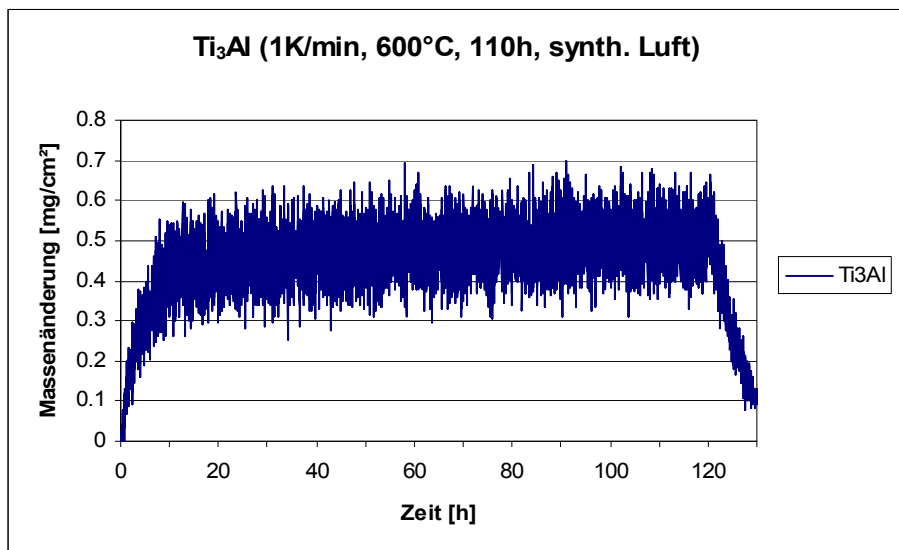


Abbildung 111: TGA-Kurve von Ti_3Al bei 600°C in synthetischer Luft

Der Einfluss von Fluor auf die Oxidationskinetik von Ti_3Al bei 600°C wurde untersucht. Hierzu wurde eine Ti_3Al -Probe mittels des Flüssigphasenverfahrens fluoriert und bei 600°C oxidiert. Die TGA-Kurve ist in der folgenden Abbildung zu sehen (Abb.112).

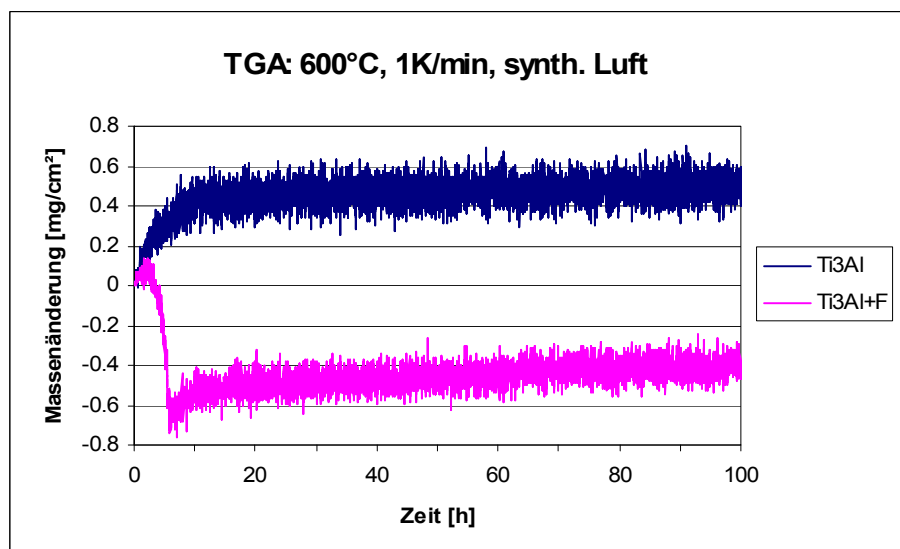


Abbildung 112: TGA-Ergebnisse von unbehandeltem und fluoriertem Ti_3Al bei 600°C

Die Kinetik weist keine Unterschiede zur unbehandelten Probe auf. Eine Beeinflussung des Oxidationsverhalten bei 600°C durch Fluor ist nicht beobachten. Die Massenabnahme zu Beginn ist durch das Abdampfen des organischen Restes der flüssigen Fluorverbindung während des Aufheizens zu erklären.

Die Legierung Ti_3Al wurde sowohl unbehandelt als auch alitiert bei $600^\circ C$ untersucht, ohne das Aufheizverhalten zu bestimmen. Sobald die Temperatur erreicht war, wurde der Ofen nach oben bewegt, so dass sich die Probe in der heißen Zone befand, und die Messung gestartet (Abb.113). Zusätzlich zur Alitierung wurde eine Ti_3Al -Probe mit Fluor behandelt (Abb.114).

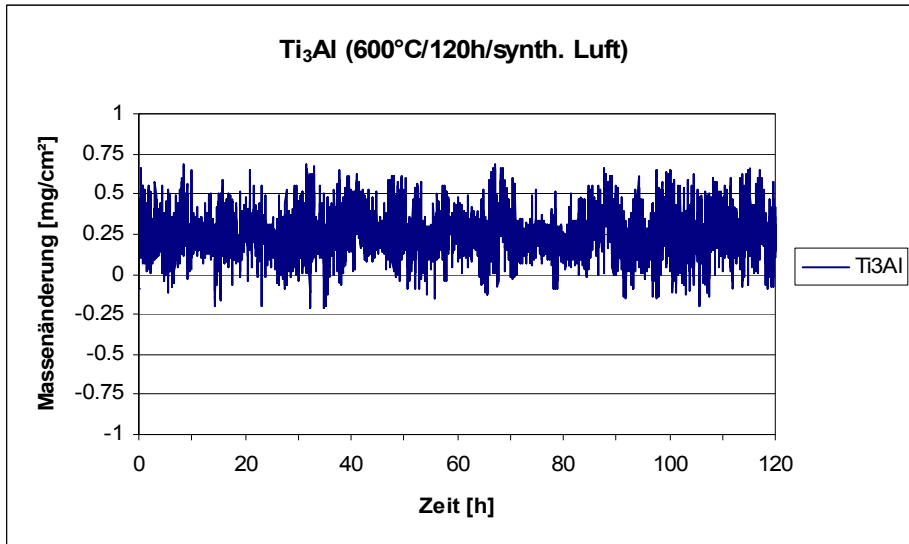


Abbildung 113: TGA-Ergebnisse von unbehandeltem Ti_3Al bei $600^\circ C$

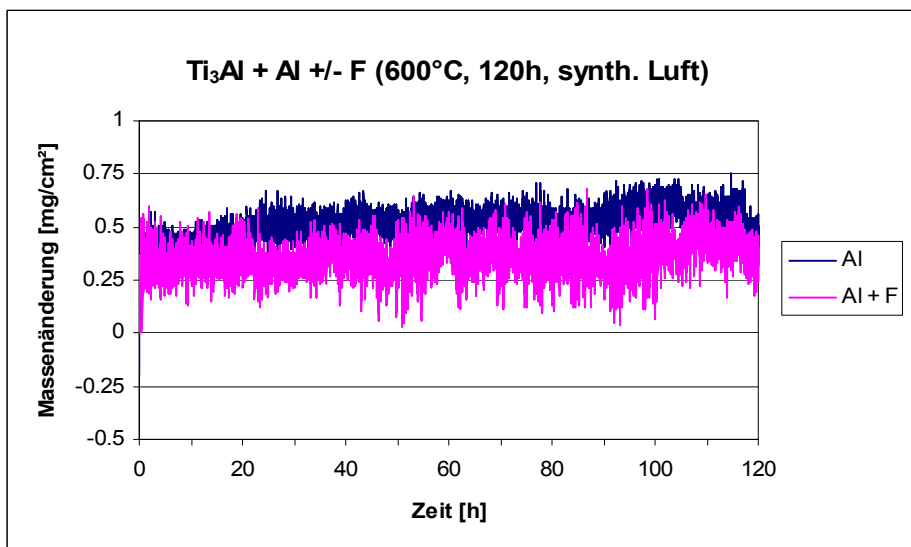


Abbildung 114: TGA-Ergebnis von alitiertem und fluoriertem Ti_3Al bei $600^\circ C$

Im Vergleich zum unbehandelten Ti_3Al ergibt sich praktisch keine Verbesserung, aber eine Kombination von Alitierung und Fluorierung wirkt etwas besser als eine reine Al-Diffusion.

Die Unterschiede zwischen 600 und 900°C sind bei Titan sehr deutlich ausgeprägt. Die Oxidationskinetik von Ti ist höher als die von Ti_3Al . Die Massenzunahmen sind jeweils größer (Abb.115).

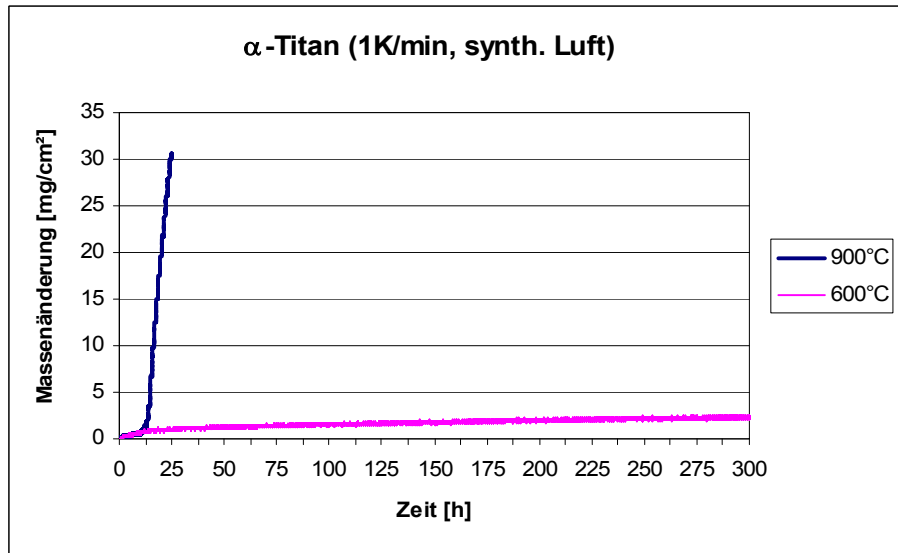


Abbildung 115: TGA-Ergebnisse von unbehandeltem Ti bei 600°C und 900°C

Eine Alitierung bewirkt eine verlangsamte Oxidation zu Beginn, aber nach Ablauf der Versuchszeit (120h) ist die absolute Massenzunahme nach Alitierung so hoch wie ohne Behandlung. Eine Kombination von Alitierung und Fluorbehandlung bewirkt dagegen eine deutliche Verlangsamung der Oxidation (Abb.116).

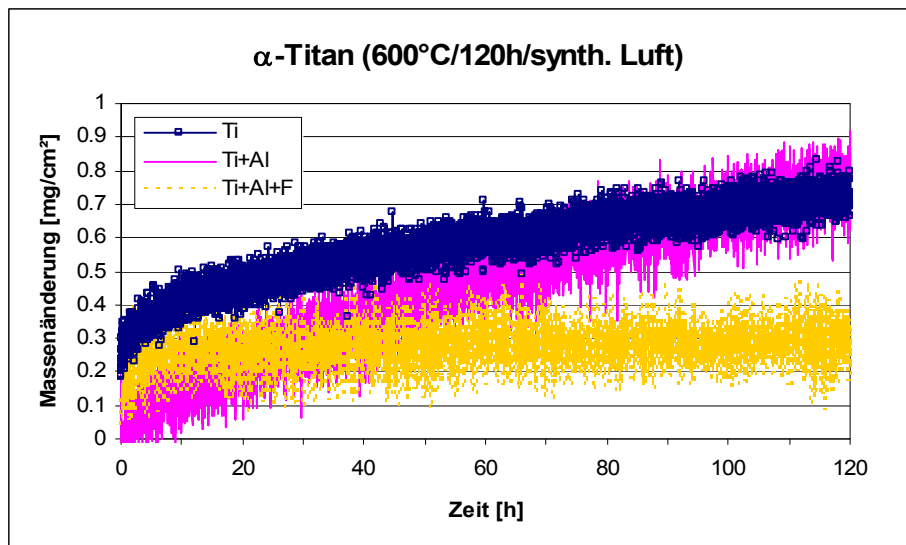
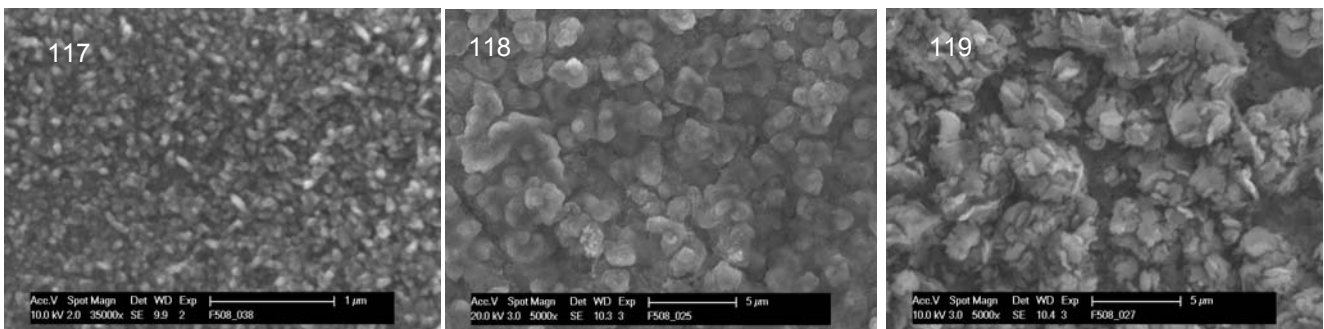


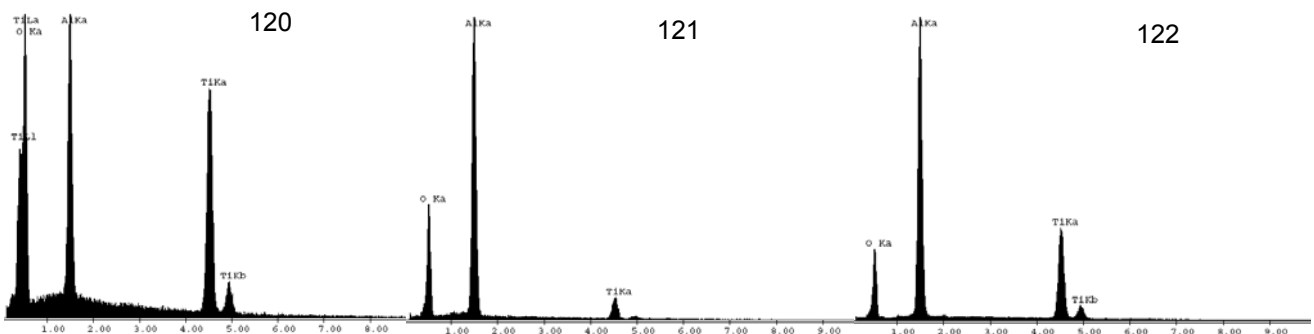
Abbildung 116: TGA-Ergebnisse von Ti bei 600°C

Untersuchungen der Oberflächen der Ti_3Al -Proben im Rasterelektronenmikroskop ergaben für die unbehandelte Probe eine Mischoxidschicht, während die behandelten Pro-

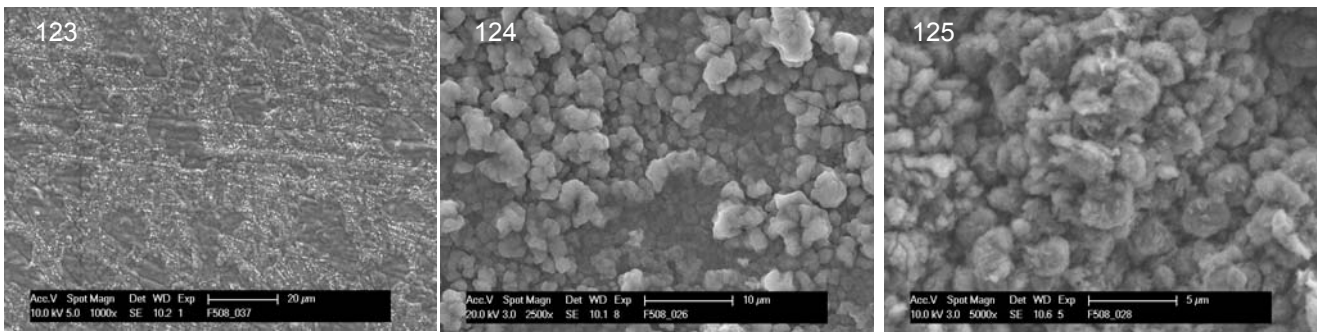
ben eine Al_2O_3 -Schicht ausgebildet hatten, wobei aber auch Titan nachzuweisen war (Abb.28-39). Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Schichten sehr dünn sind, und somit auch das Substrat detektiert wird. Die Signale von Titan sind aber deutlich kleiner als bei der unbehandelten Probe. Die Oberflächen der Ti-Proben sehen etwas anders aus. Die unbehandelte Probe ist von TiO_2 bedeckt (Abb.34, 37). Die alitierte Probe ist von Al_2O_3 bedeckt (Abb.35, 38). Bei der alitierten plus fluorierten Probe, die von einer dünnen Aluminiumoxidschicht bedeckt ist (Abb.36), sind neben Al, Ti und O auch noch geringe Mengen an Fluor und Chlor nachgewiesen worden (Abb.39). Das Chlor lässt sich auf Rückstände des Packprozesses zurückführen. Die optische Erscheinung der behandelten Proben ist ähnlich und unabhängig vom Substrat.



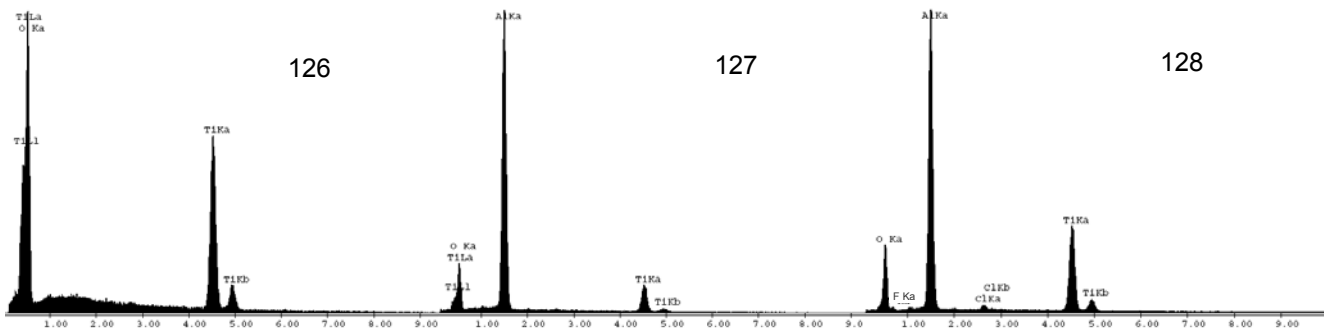
Abbildungen 117 – 119: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ti_3Al -Proben (links unbehandelt; Mitte alitiert; rechts alitiert plus fluoriert) nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft



Abbildungen 120 – 122: EDX-Spektren der Oberflächen der Ti_3Al -Proben (links unbehandelt; Mitte alitiert; rechts alitiert plus fluoriert) nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

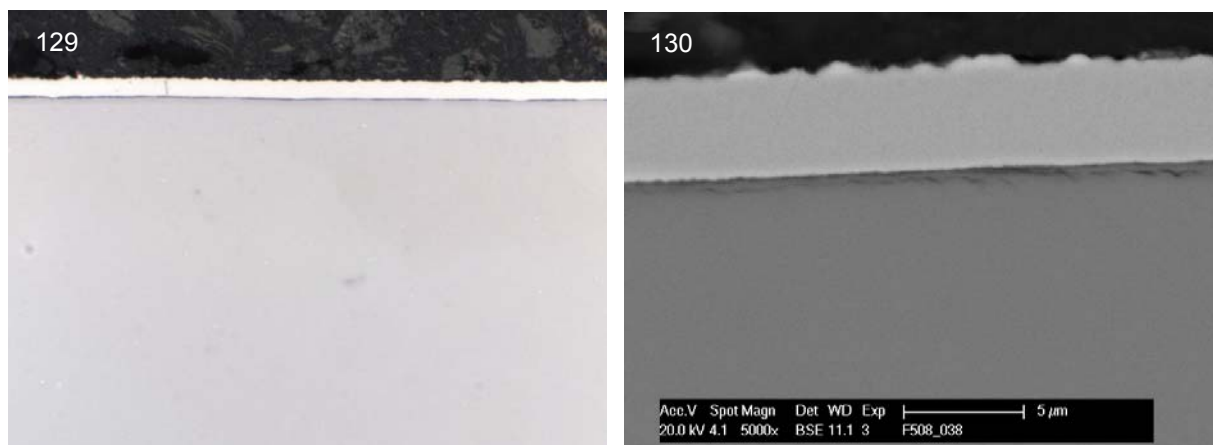


Abbildungen 123 – 125: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ti-Proben (links unbehandelt; Mitte aliiert; rechts aliiert plus fluoriert) nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft



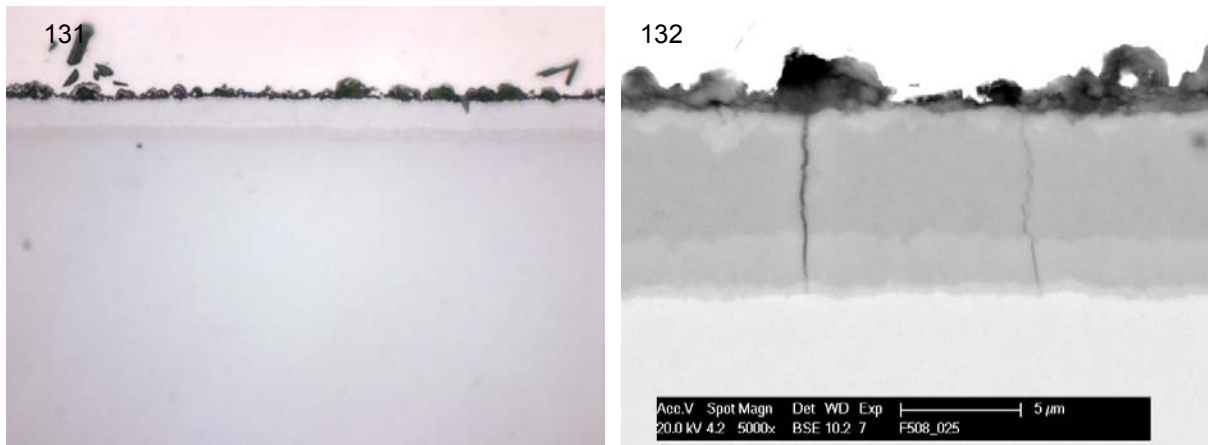
Abbildungen 126 – 128: EDX-Spektren der Oberflächen der Ti-Proben (links unbehandelt; Mitte aliiert; rechts aliiert plus fluoriert) nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

Die Querschliffe der oxidierten Proben zeigen bei der unbehandelten Ti_3Al -Probe eine sehr dünne ($< 1 \mu m$) Oxidschicht (Abb.129, 130), da die Oxidationskinetik bei 600°C nur gering ist.

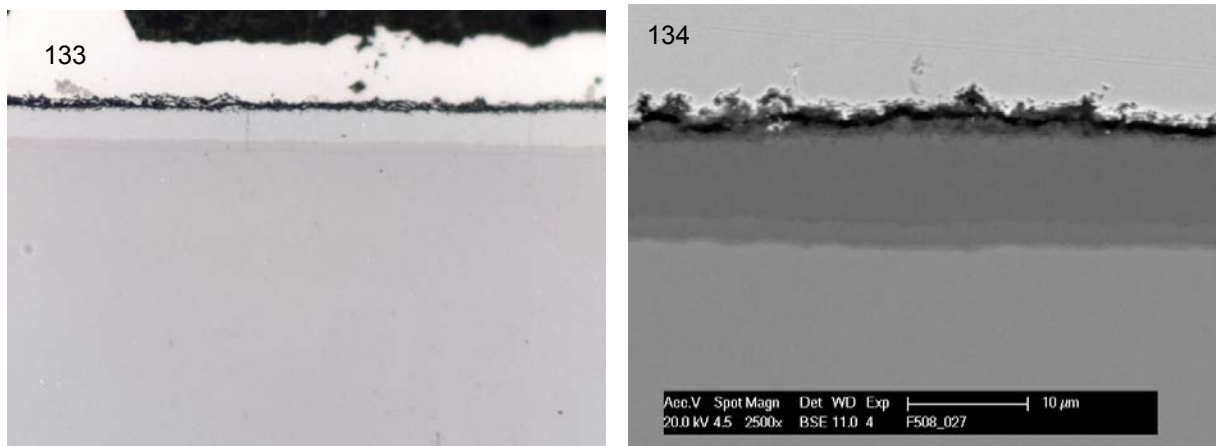


Abbildungen 129 + 130: Metallographische (links) und REM-Aufnahme (rechts) der Oxidschicht auf Ti_3Al nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

Die alitierten Proben zeigen nach Oxidation eine ca. 3 μm dicke Diffusionszone von Ti-Al_3 (Abb.131), die stellenweise mit Rissen durchzogen ist (Abb.132). An der Grenze zum Substrat sind zwei Interdiffusionszonen erkennbar. Die äußere Zone besteht aus TiAl_2 (ca. 1 μm), während die dünnere Zone direkt am Metallrand aus TiAl besteht (< 1 μm). Bei zusätzlicher Fluorbehandlung ändert sich das Erscheinungsbild nicht grundlegend (Abb.133, 134).

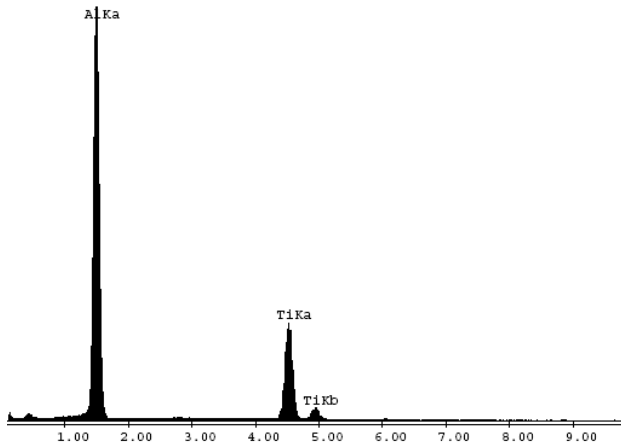


Abbildungen 131 + 132: Metallographische (links) und REM-Aufnahme (rechts) der Oxidschicht und der Diffusionszonen auf alitiertem Ti_3Al nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft



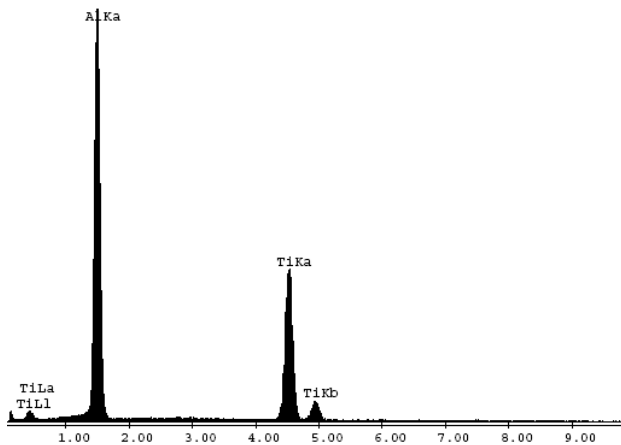
Abbildungen 133 + 134: Metallographische (links) und REM-Aufnahme (rechts) der Oxidschicht und der Diffusionszonen auf alitiertem plus fluoriertem Ti_3Al nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

EDX-Untersuchungen bestätigen die drei abgestuften Diffusionszonen (Abb. 135-137). Der Al-Gehalt nimmt ab, und der Ti-Gehalt nimmt entsprechend zu.



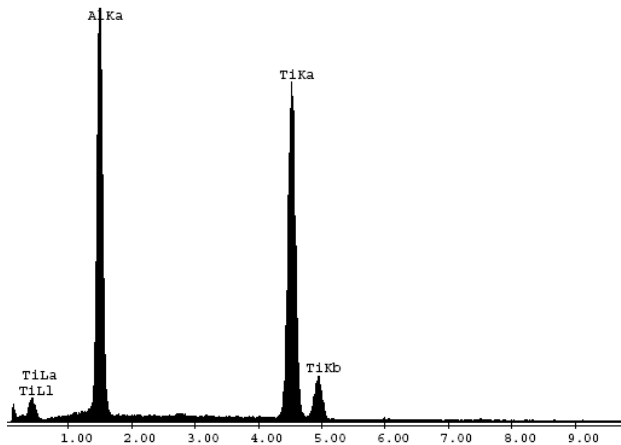
Titan (at.%)	Aluminium (at.%)
23.6	76.4

Abbildung 135: EDX-Spektrum und Zusammensetzung der äußeren, ersten Diffusionszone



Titan (at.%)	Aluminium (at.%)
31.4	68.6

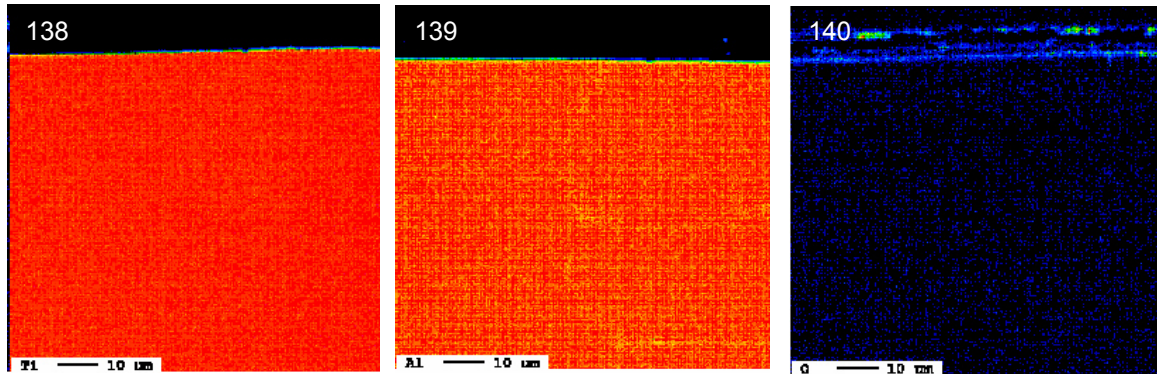
Abbildung 136: EDX-Spektrum und Zusammensetzung der zweiten Diffusionszone



Titan (at.%)	Aluminium (at.%)
46.2	53.8

Abbildung 137: EDX-Spektrum und Zusammensetzung der inneren, dritten Diffusionszone

Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde ergaben für die unbehandelte Ti_3Al -Probe eine dünne Oxidschicht, unterhalb der kein Sauerstoff gefunden wurde (Abb. 138-141).



Abbildungen 138 – 140: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der unbehandelten Ti_3Al -Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

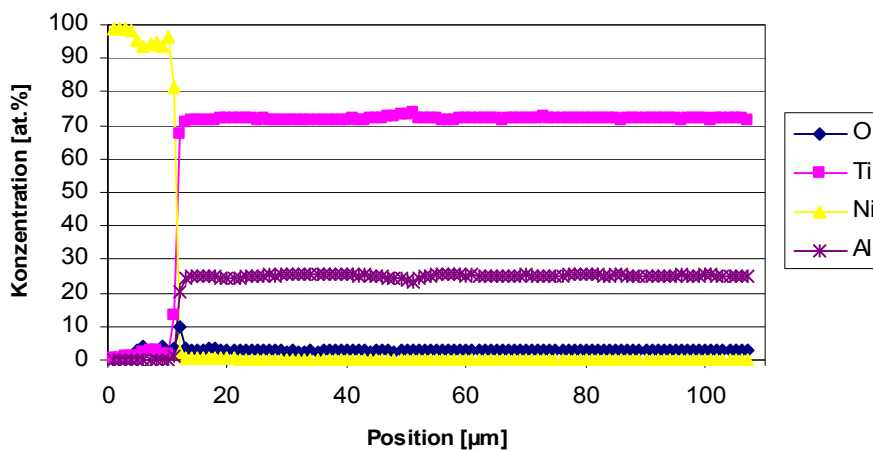
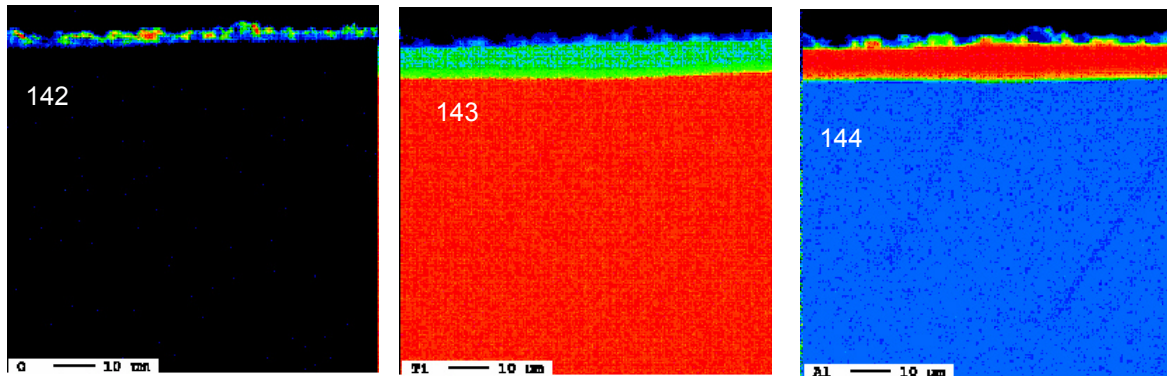


Abbildung 141: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der unbehandelten Ti_3Al -Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft (das Ni kommt von der metallographischen Präparation)

Die alitierte Probe und die alitierte Probe mit zusätzlicher Fluorbehandlung wurden auch mit der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. Die Ergebnisse zeigen auch hier keinen Sauerstoff in der Al-Diffusionszone und im Substrat unterhalb der Al-Diffusionszone (Abb.142-149).



Abbildungen 142 –144: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der alitierten Ti_3Al -Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

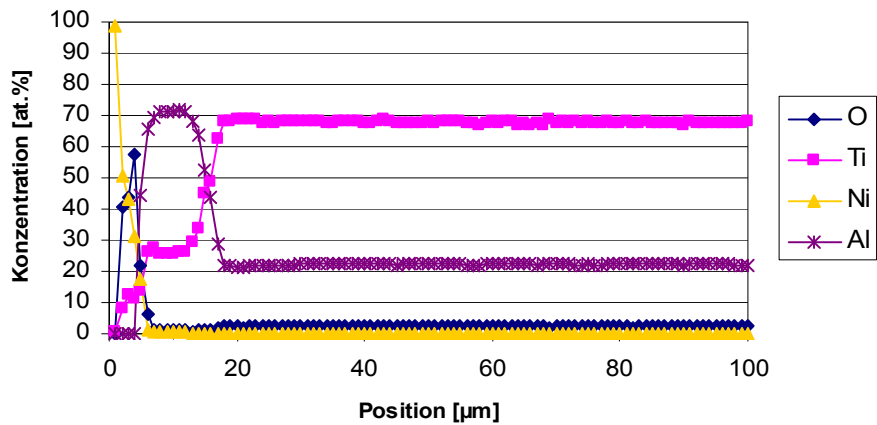
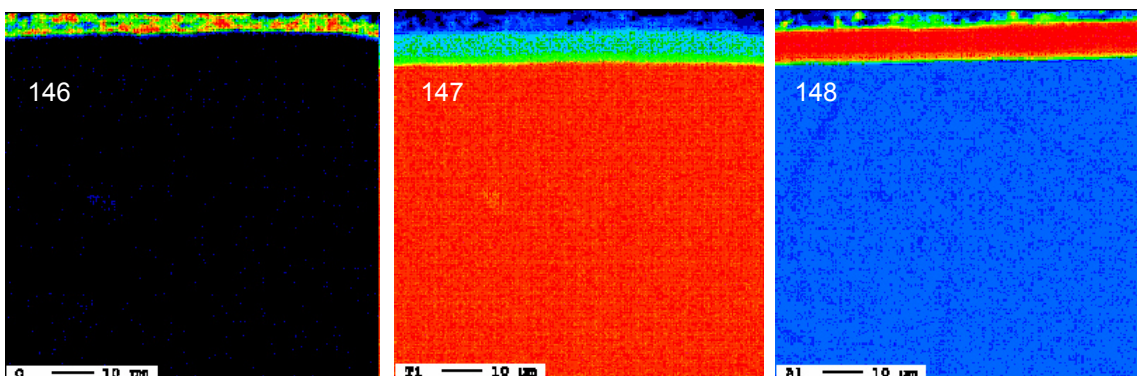


Abbildung 145: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der alitierten Ti_3Al -Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft



Abbildungen 146 – 148: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der alitierten plus fluorierten Ti_3Al -Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

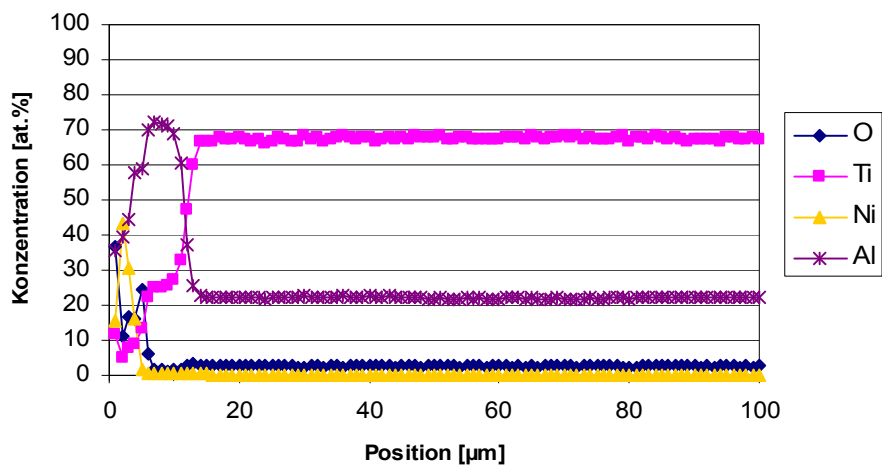
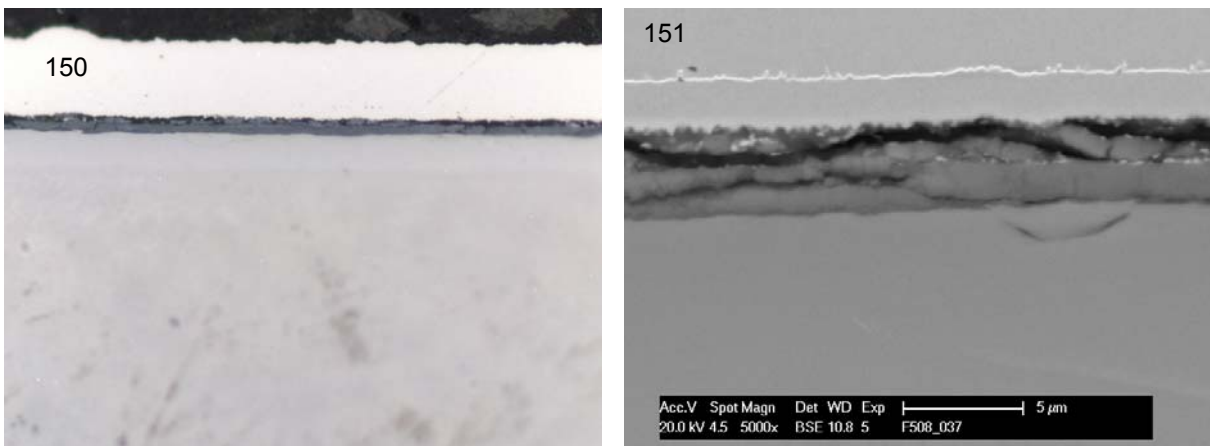


Abbildung 149: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der alitierten plus fluorierten Ti_3Al -Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

Die unbehandelte Titanprobe ist von einer dickeren, rissigen Oxidschicht bedeckt (Abb. 150,151). Diese besteht aus TiO_2 (Abb. 152).



Abbildungen 150 + 151: Metallographische (links) und REM-Aufnahme (rechts) der Oxidschicht auf der unbehandelten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

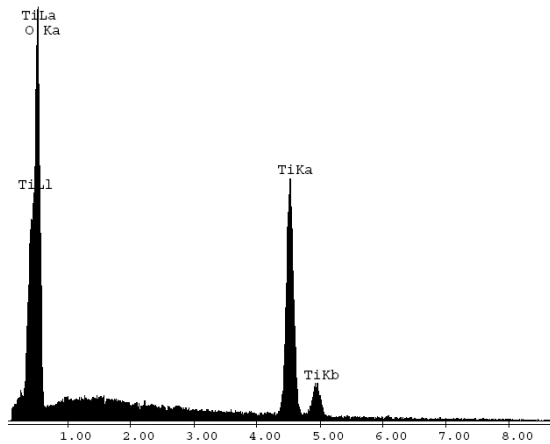
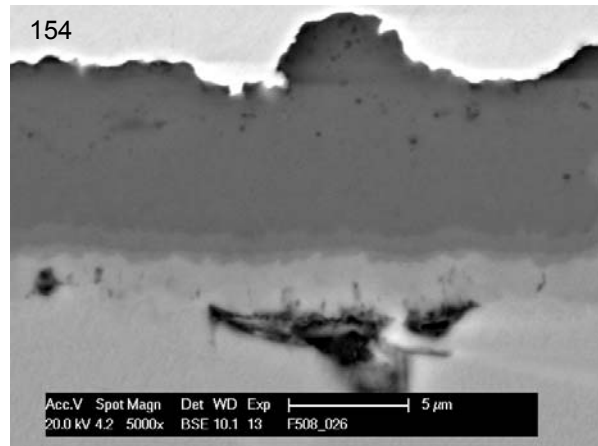
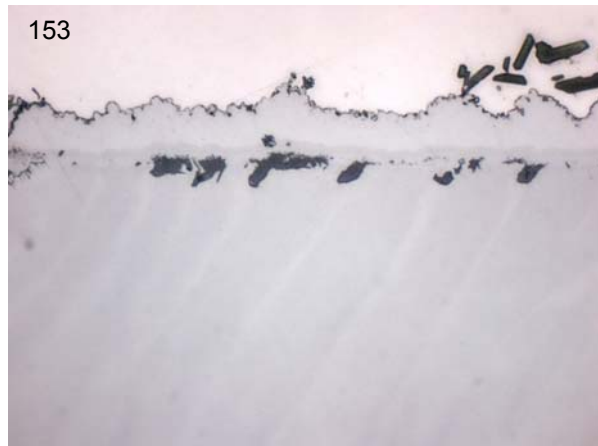
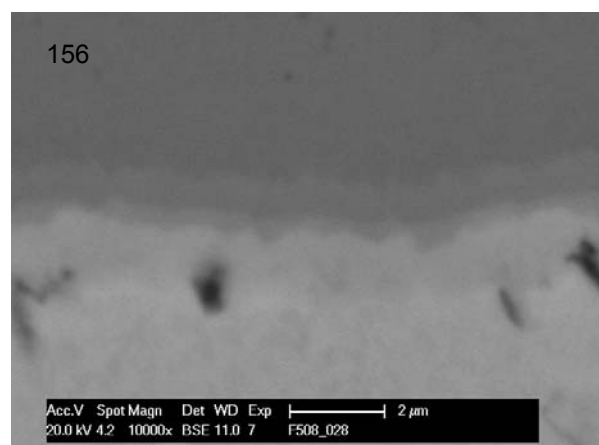
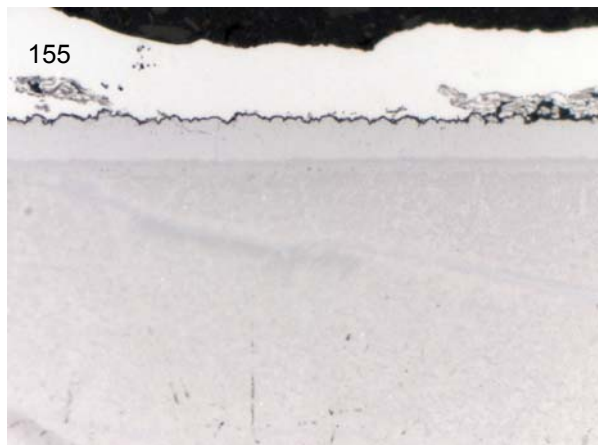


Abbildung 152: EDX-Spektrum der Oxidschicht auf der unbehandelten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

Die alitierten Proben weisen die verschiedenen Interdiffusionszonen auf, wobei vier Abstufungen, $TiAl_3$, $TiAl_2$, $TiAl$ und Ti_3Al , zu erkennen sind (Abb.153-156).

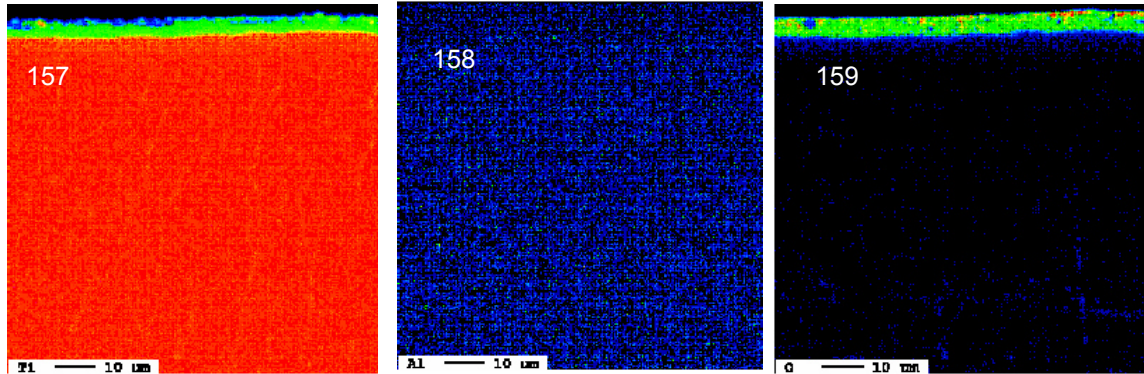


Abbildungen 153 + 154: Metallographische (links) und REM-Aufnahme (rechts) der Diffusionszonen auf der alitierten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft



Abbildungen 155 + 156: Metallographische (links) und REM-Aufnahme (rechts) der Diffusionszonen auf der alitierten plus fluorierten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

Die Elementverteilungsbilder (Abb.157-159) zeigen eine ca. 5 µm dünne Titanoxid-schicht, an die sich eine ca. 10 µm dicke Sauerstoffdiffusionszone anschließt. Diese Beobachtungen werden auch in dem Tiefenprofil (Abb.160) bestätigt.



Abbildungen 157 – 159: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der unbehandelten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

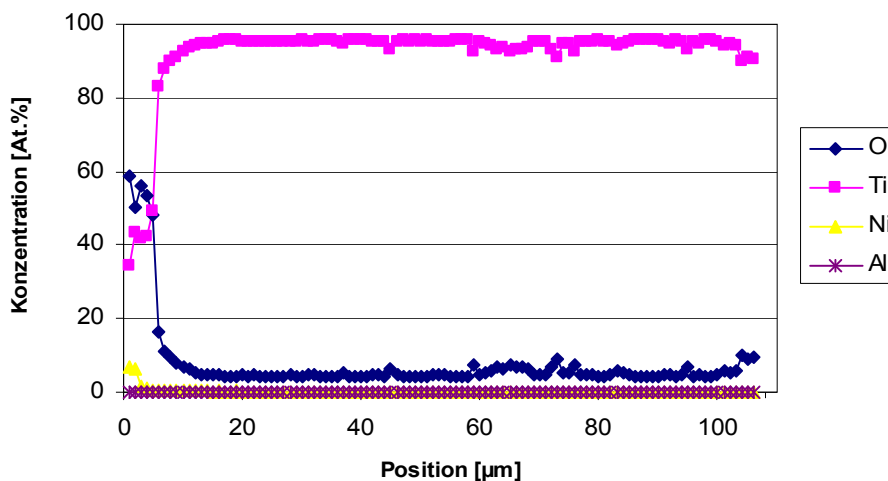
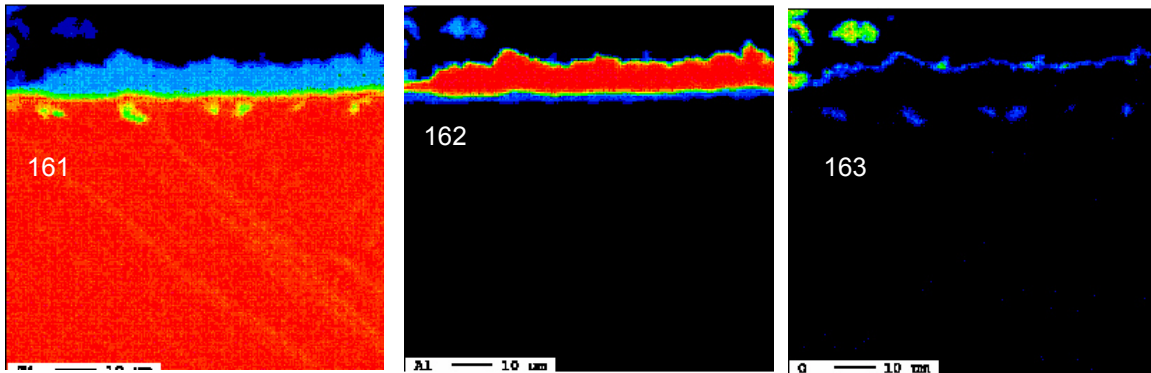


Abbildung 160: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone der unbehandelten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

Auf der alitierten Probe ist eine TiAl-Diffusionszone erkennbar, eine Al_2O_3 Schicht auf der TiAl-Schicht und ebenfalls etwas Sauerstoff unterhalb der TiAl-Schicht (Abb.161-163). Dies rührt von Rissen in der spröden Diffusionszone, durch die zu Beginn der Oxidation Sauerstoff an das Substrat gelangen könnte. Diese Risse sind nach Oxidation mit Al_2O_3 gefüllt, was die weitere Eindiffusion von Sauerstoff verhindert. Die Bestimmung der Tiefenprofile der Elemente in der Oberflächenrandzone zeigt keinen Sauerstoff unterhalb der Diffusionszone, wenn diese intakt, d.h. rissfrei, ist (Abb.164). Die Elementverteilungsbilder der zusätzlich noch fluoridierten Probe sind ähnlich (Abb.165-167). Die Tiefenprofilanalyse weist ebenfalls keinen Sauerstoff unterhalb der Diffusionszone auf (Abb.168).



Abbildungen 161 –1634: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der alitierten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

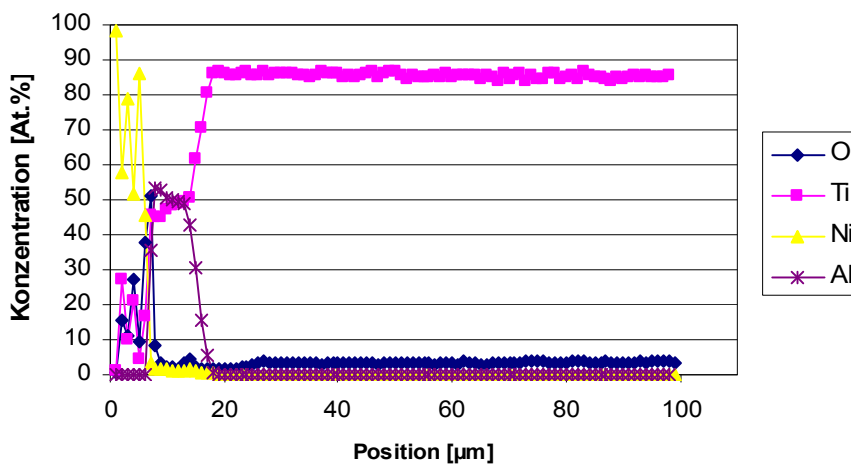
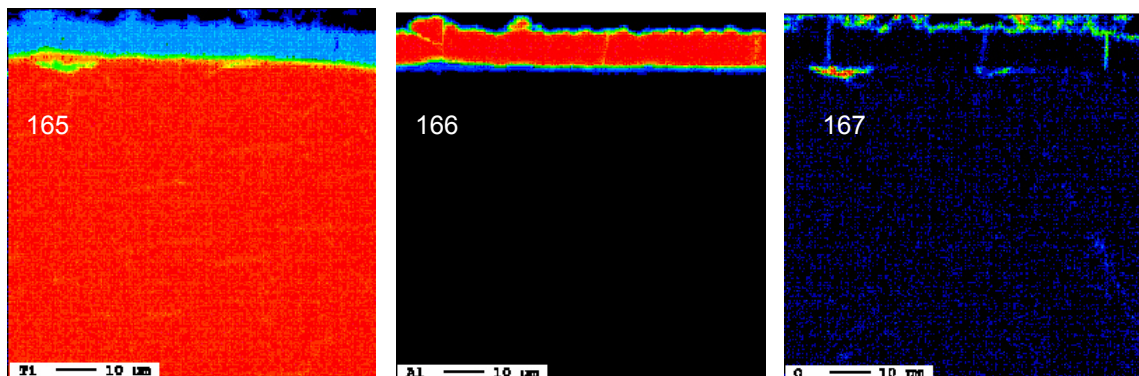


Abbildung 164: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone der alitierten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft



Abbildungen 165 – 167: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der alitierten plus fluorierten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

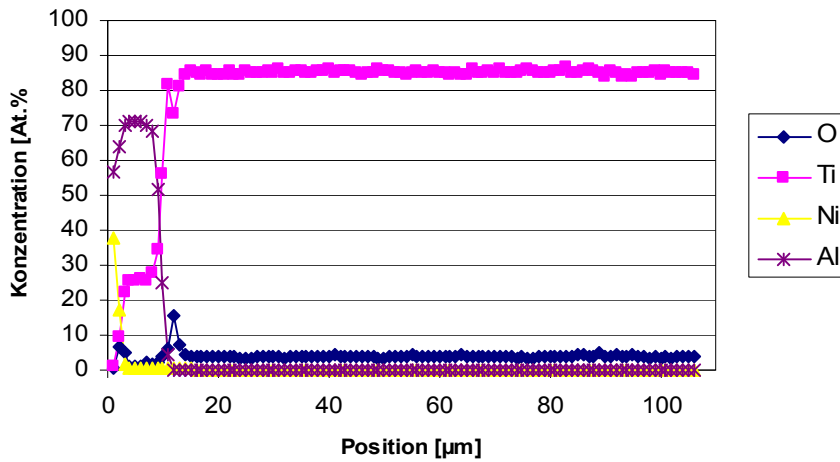


Abbildung 168: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone der alitierten plus fluorierten Ti-Probe nach 120h isothermer Oxidation in synthetischer Luft

Ebenfalls von Bedeutung für das Verhalten von Ti-Bauteilen ist die Sprödigkeit der Randbereiche, welche mittels Härtemessung ermittelt werden kann. Hierzu wurden die oxidierten Proben mit einem Nanoindenter markiert, und diese Härteeindrücke vermessen. Aus der Größe der Eindrücke lässt sich die Härte bestimmen. In den folgenden Abbildungen sind die Härten der Ti_3Al - und Ti-Proben zu sehen. Die Werte der Ti_3Al -Proben variieren, da eine Abhängigkeit vom Gefüge vorliegt, welches nicht homogen ist (Abb.169). Zwischen den einzelnen Proben sind nur geringe Unterschiede auszumachen. Die Härte verändert sich mit zunehmender Tiefe auch nicht.

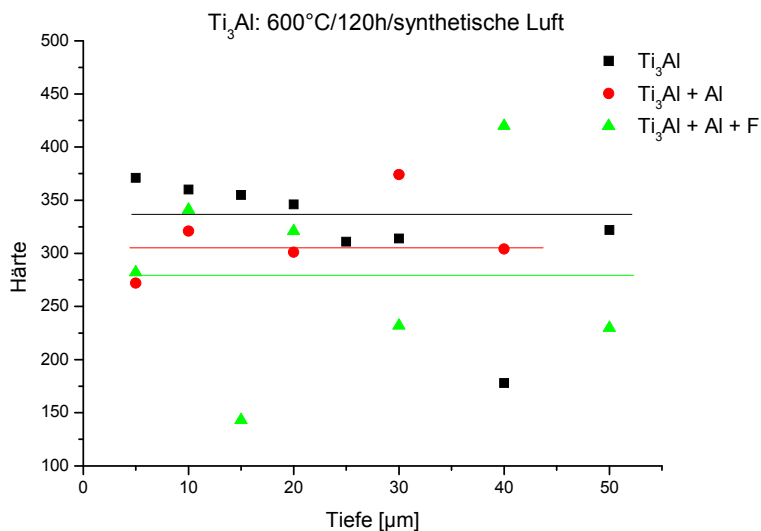


Abbildung 169: Härteverlauf in der Randzone der Ti_3Al -Proben nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

Die Ti-Proben zeigen dagegen eine deutliche Zunahme der Härte und somit auch der Sprödigkeit im Randbereich der unbehandelten Probe (Abb.170), welcher mit dem Sauerstoffprofil (Abb.160) korreliert. Die behandelten Proben weisen dies nicht auf. Die Härte ist über die gemessene Tiefe konstant.

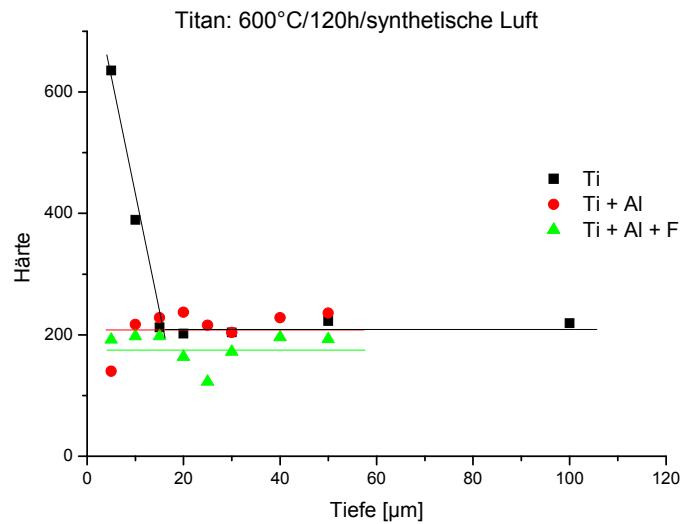


Abbildung 170: Härteverlauf in der Randzone der Ti-Proben nach 120h isothermer Oxidation bei 600°C in synthetischer Luft

3.3.2 Thermozyklische Oxidation und Nachuntersuchungen

Die Legierungen α_2 -Ti₃Al und α -Titan wurden thermozyklisch bei 600°C während eines 25h-Zyklus-Test in Laborluft zum Vergleich mit den isothermen Ergebnissen (s.o.) oxidiert. Das Massenänderungsverhalten der unbehandelten Legierungen ist in Abbildung 171 zu sehen. Die Proben wurden sowohl unbehandelt als auch nach Alitierung und einer zusätzlichen Flüssigphasenfluorbehandlung untersucht. Titan zeigt bei 600°C eine deutlich stärkere Massenzunahme als Ti₃Al. Abplatzungen beim Abkühlen sind allerdings nicht zu beobachten (keine Massenabnahme in Abb.82). Die Massenzunahme bei Titan beträgt nach 25 Tagen (= 600h) ca. 1.2 mg/cm². Die Alitierung bewirkt bei diesem Test eine deutliche Verbesserung, da auch nach 25 Tagen (= 600h) die Massenzunahme mit ca. 0.3 mg/cm² wesentlich geringer ist und die Steigung zwischen den einzelnen Messpunkten immer unter der der unbehandelten Probe liegt. Bei der Legierung Ti₃Al ist die Massenänderung bei beiden Proben (unbehandelt und alitiert) praktisch gleich (Abb.172). Die Kombination von Alitierung und Fluorierung liefert fast die gleichen Ergebnisse wie die reine Alitierung, da die Unterschiede in der Massenänderung aufgrund der geringen Oxidationsrate bei 600°C nur schwer auszumachen sind. Die alleinige Betrachtung der Massenänderung ist daher nur bedingt aussagekräftig. Die Massenverluste sind durch das Abdampfen des organischen Restes der flüssigen Fluorverbindung bzw. deren schlecht haftende Reste zu erklären.

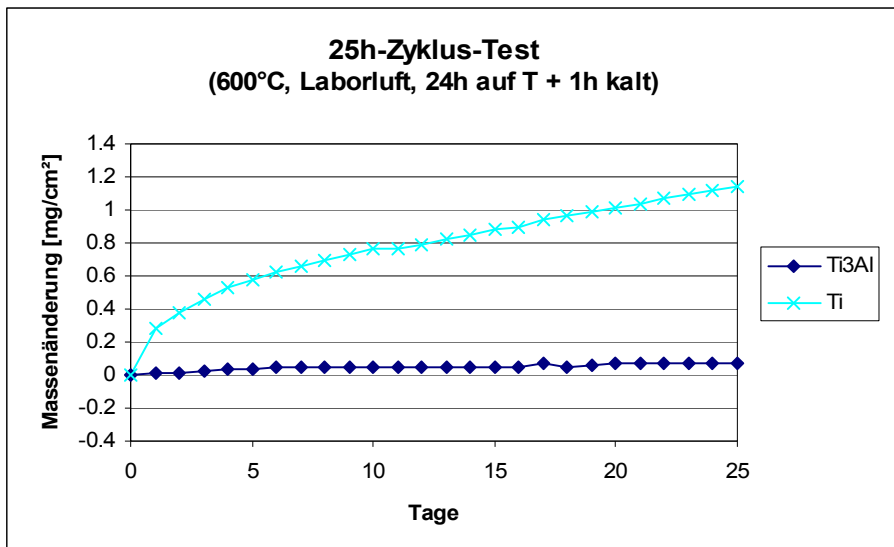


Abbildung 171: Massenänderungsverhalten der Legierungen Ti und Ti₃Al bei 600°C in Laborluft (25h-Zyklus-Test)

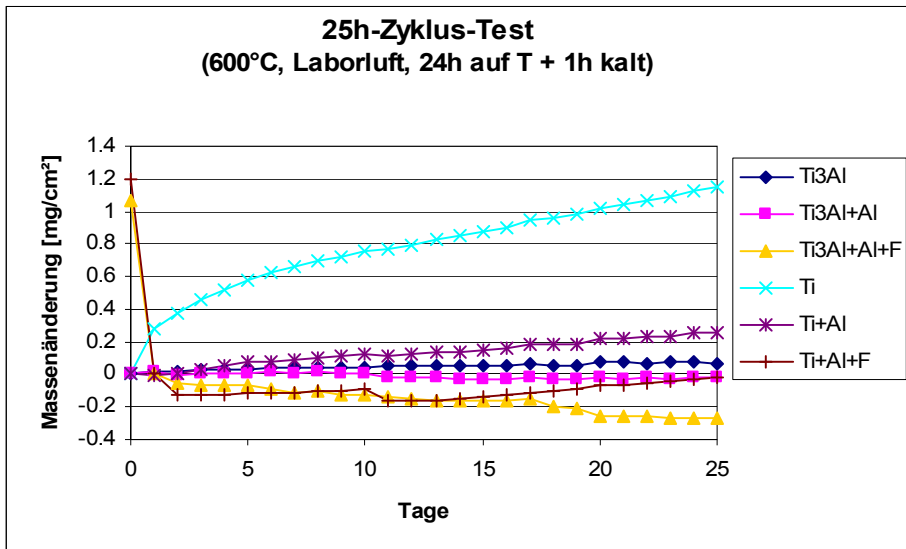
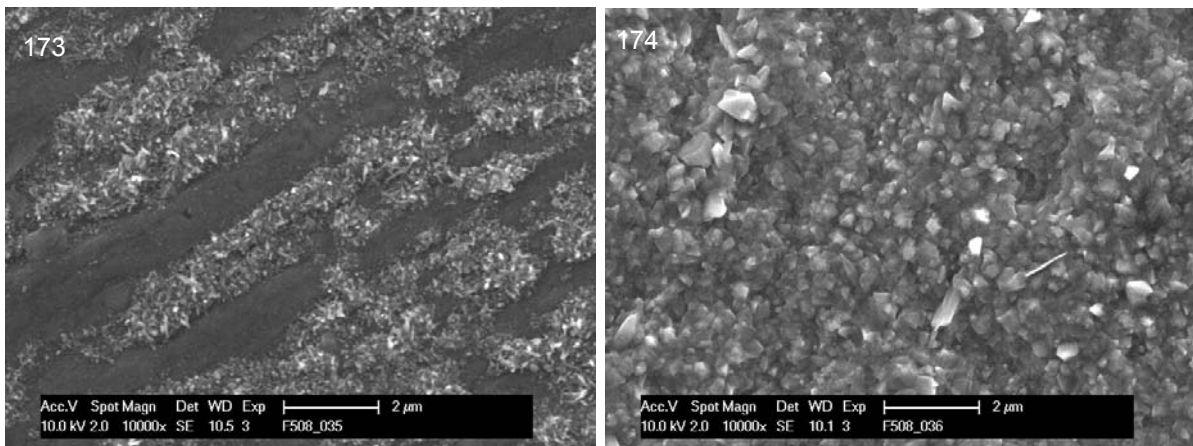
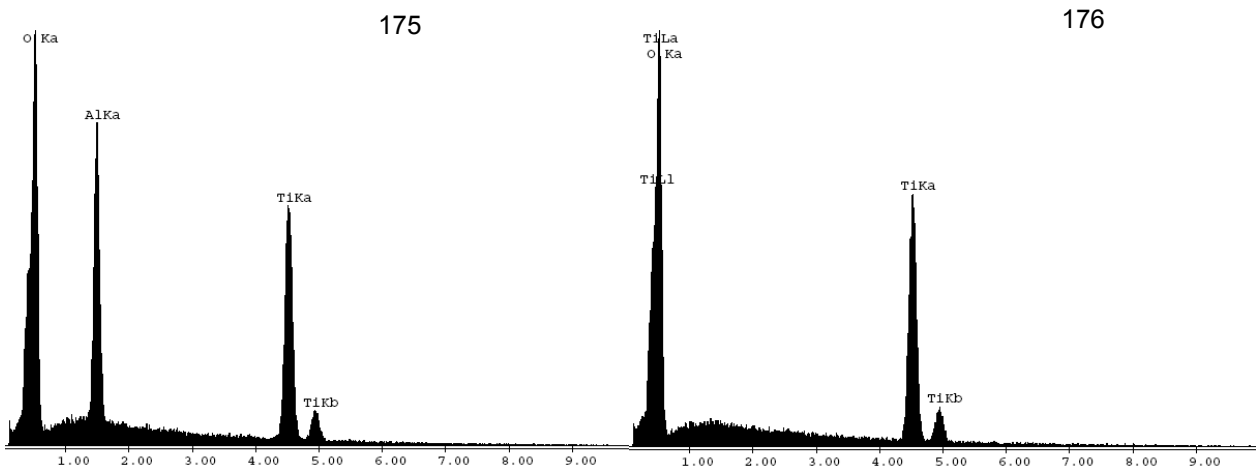


Abbildung 172: Massenänderungsverhalten von unbehandeltem, alitiertem und alitier-tem + fluoriertem Ti und Ti₃Al bei 600°C in Laborluft (25h-Zyklus-Test)

Die Untersuchungen der Oberflächen im Rasterelektronenmikroskop ergaben für unbehandeltes Ti₃Al eine unregelmäßige Mischoxidschicht, wobei etwas dickere und etwas dünnere Bereiche in Richtung der Schleifriefen erkennbar sind (Abb.173, 174). Die Oxidkristalle sind noch sehr klein. Unbehandeltes Titan dagegen ist gleichmäßig von einer Schicht größerer TiO₂-Kristalle bedeckt (Abb.175, 176).

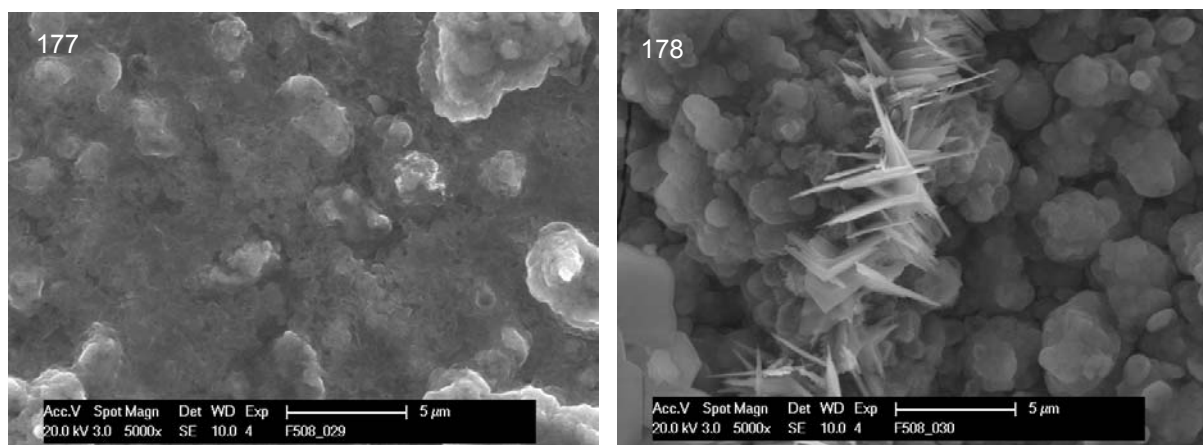


Abbildungen 173 + 174: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Ti₃Al-Probe (links) und Ti-Probe (rechts) nach 10 Tagen thermozyklischer Oxidation bei 600°C in Laborluft (25h-Zyklus-Test)

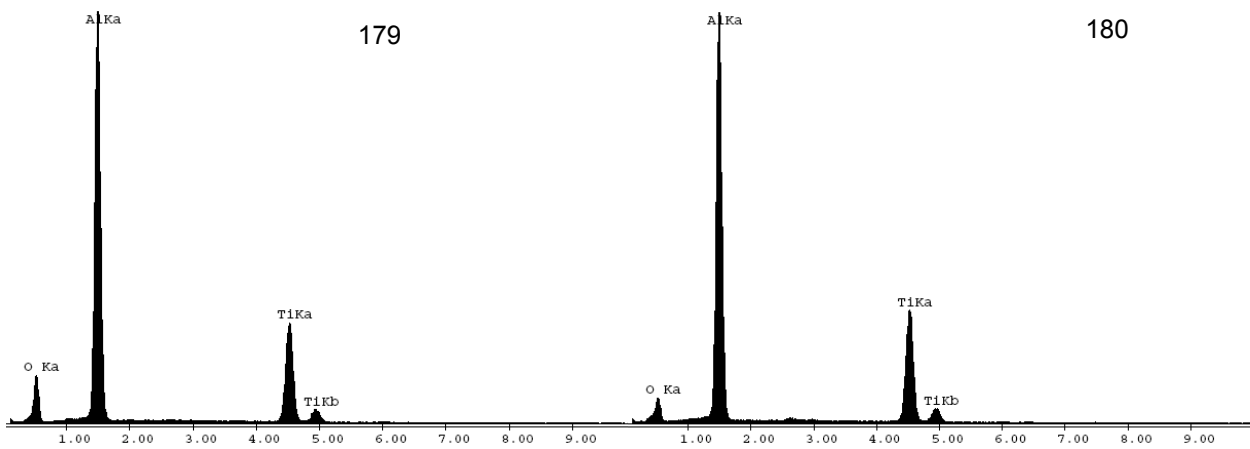


Abbildungen 175 + 176: EDX-Spektren des Mischoxids auf der Ti_3Al -Probe (links) und der TiO_2 -Kristalle auf der unbehandelten Ti-Probe (rechts) nach 10 Tagen thermozyklischer Oxidation bei $600^\circ C$ in Laborluft (25h-Zyklus-Test)

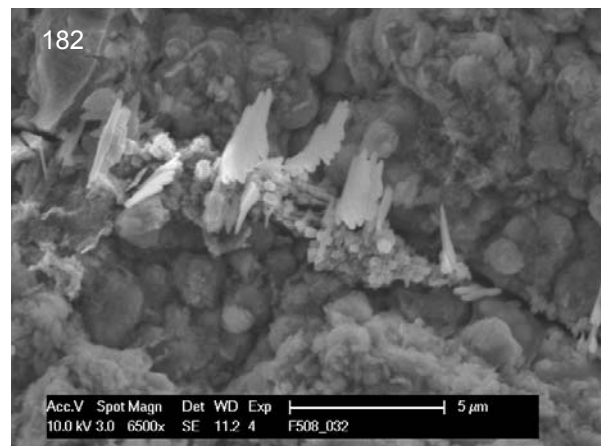
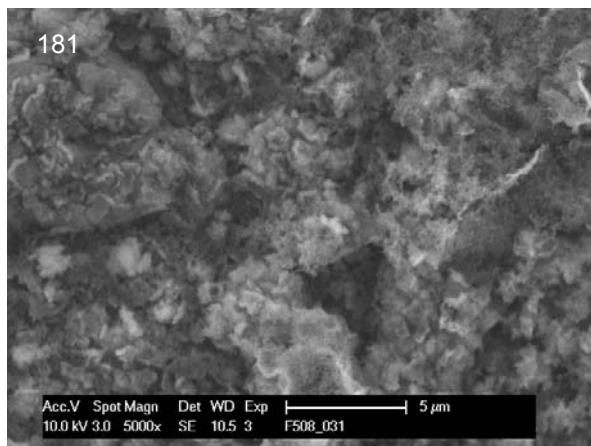
Die alitierten Proben sind von einer Aluminiumoxidschicht bedeckt (Abb.177-180), wobei zu sagen ist, dass die Schicht auf der Titanprobe mit größeren Oxidkristallen bedeckt ist und die Schicht einige Risse aufweist, aus denen Titanoxidnadeln herauswachsen (Abb.179). Die EDX Spektren der beiden Proben sind aber fast gleich (Abb.179, 180). Die Oberflächenstruktur der Ti_3Al -Probe nach Kombination von Alitierung und Fluorierung ist etwas feiner (Abb.181). Die alitierte plus fluorierte Ti-Probe zeigt nach Oxidation ein ähnliches Aussehen wie die Ti-Probe nach reiner Alitierung (Abb.182). Auch hier sind Risse mit nadelförmigen Auswachsungen erkennbar. Diese Nadeln zeigen im EDX-Spektrum einen höheren Ti-Peak als auf der restlichen Oberfläche (Abb.183), was auf einen größeren Anteil an TiO_2 hinweist (Abb.184). Das EDX-Spektrum der Ti_3Al -Probe ist ähnlich, allerdings konnte hier wie schon bei isothermer Oxidation kein Fluor detektiert werden (Abb.185).



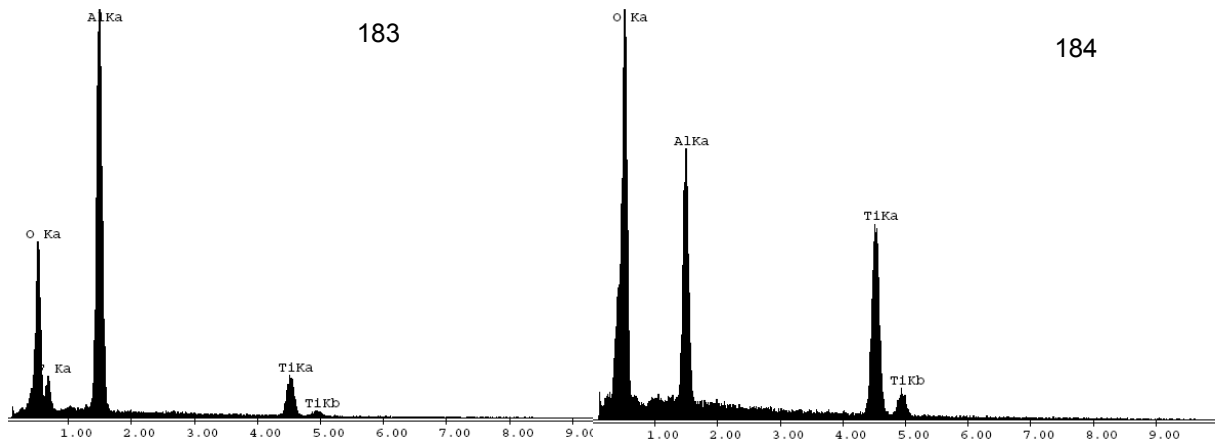
Abbildungen 177 + 179: REM-Aufnahmen der Oberflächen der alitierten Ti_3Al -Probe (links) und alitierten Ti-Probe (rechts) nach 10 Tagen thermozyklischer Oxidation bei $600^\circ C$ in Laborluft (25h-Zyklus-Test)



Abbildungen 179 + 180: EDX-Spektren der Oberflächen der alitierten Ti_3Al -Probe (links) und alitierten Ti-Probe (rechts) nach 10 Tagen thermozyklischer Oxidation bei $600^\circ C$ in Laborluft (25h-Zyklus-Test)



Abbildungen 181 + 182: REM-Aufnahmen der Oberflächen der alitierten plus fluorierten Ti_3Al -Probe (links) und alitierten plus fluorierten Ti-Probe (rechts) nach 10 Tagen thermozyklischer Oxidation bei $600^\circ C$ in Laborluft (25h-Zyklus-Test)



Abbildungen 183 + 184: EDX-Spektren der Oberfläche der alitierten plus fluorierten Ti-Probe (links, Schicht) und der Nadeln (rechts) nach 10 Tagen thermozyklischer Oxidation bei 600°C in Laborluft (25h-Zyklus-Test)

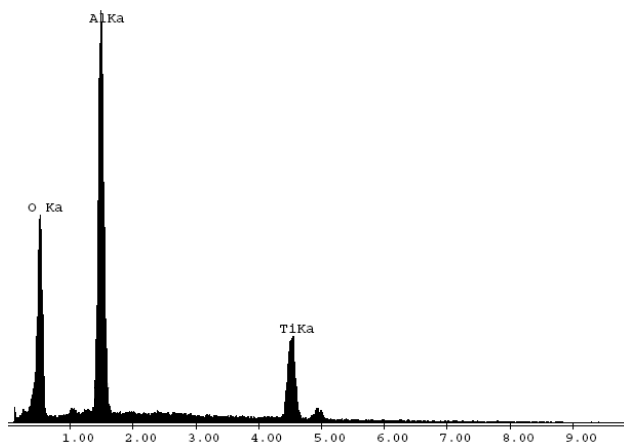
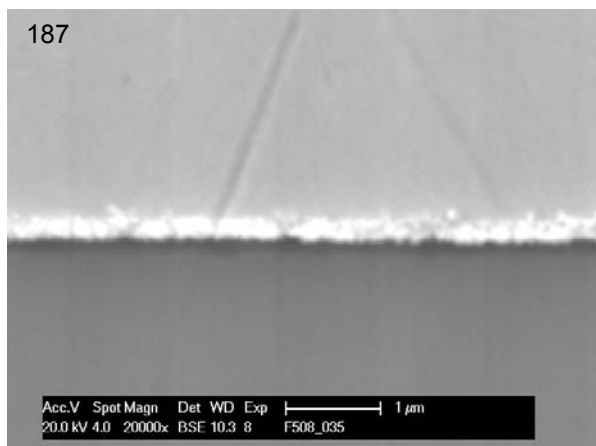
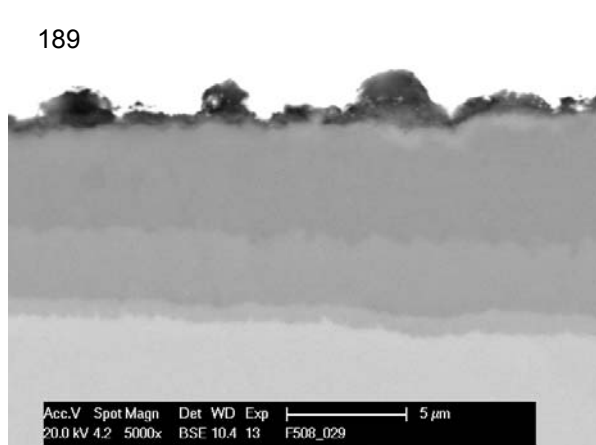


Abbildung 185: EDX-Spektrum der Oberfläche der alitierten plus fluorierten Ti_3Al -Probe nach 10 Tagen thermozyklischer Oxidation bei 600°C in Laborluft (25h-Zyklus-Test)

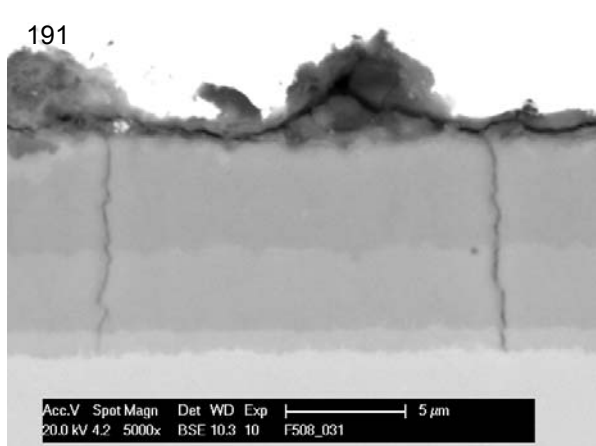
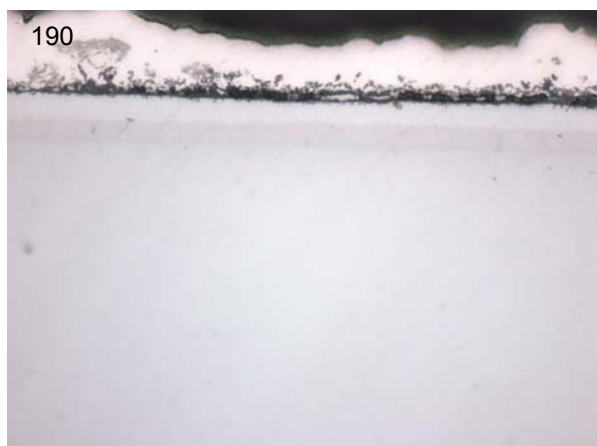
Untersuchungen der metallographischen Querschliffe ergaben für die Ti_3Al -Proben ähnliche Ergebnisse. Die unbehandelte Ti_3Al -Probe ist von einer sehr dünnen Oxidschicht bedeckt (Abb.186, 187). Auf den alitierten Proben ist die $TiAl_3$ -Diffusionszone erkennbar, unter der noch zwei Interdiffusionszonen, von $TiAl_2$ und $TiAl$, zu sehen sind (Abb.188-191). Die Diffusionszonen weisen Risse auf. Diese Ergebnisse gleichen denen nach isothermer Oxidation. Die unbehandelte Ti-Probe ist von einer dickeren Oxidschicht (ca. 10 μm) bedeckt (Abb.192, 193). Die Diffusionszonen auf den alitierten Proben zeigen auch Risse und eine zusätzliche Interdiffusionszone (Ti_3Al) (Abb.194-197). Diese Risse sind wiederum mit Al_2O_3 gefüllt.



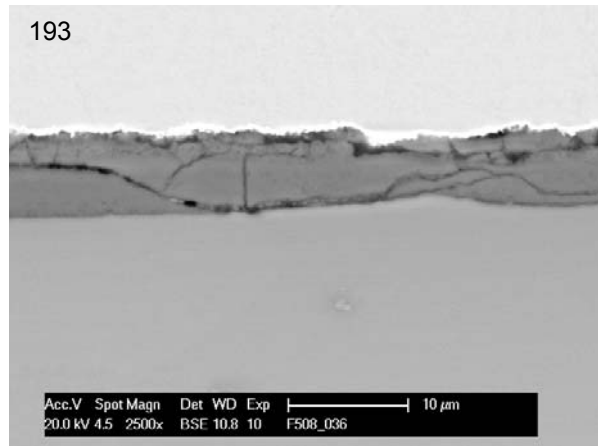
Abbildungen 186 + 187: Lichtmikroskopische (links) und rasterelektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme des Querschliffs der unbehandelten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation bei $600^\circ C$ in Laborluft



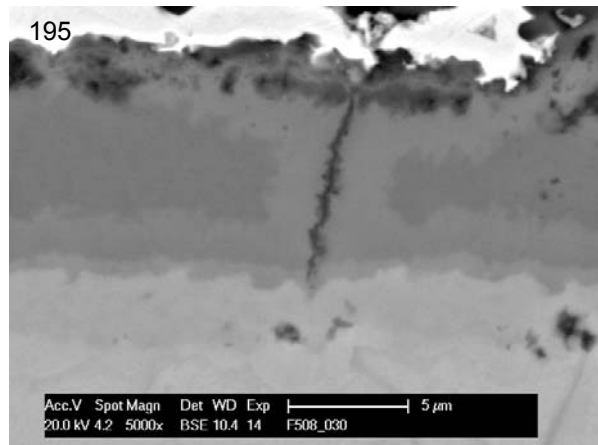
Abbildungen 188 + 189: Lichtmikroskopische (links) und rasterelektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme des Querschliffs der alitierten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation bei $600^\circ C$ in Laborluft



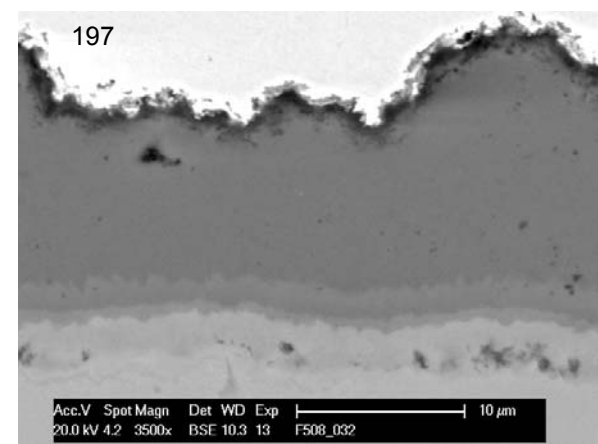
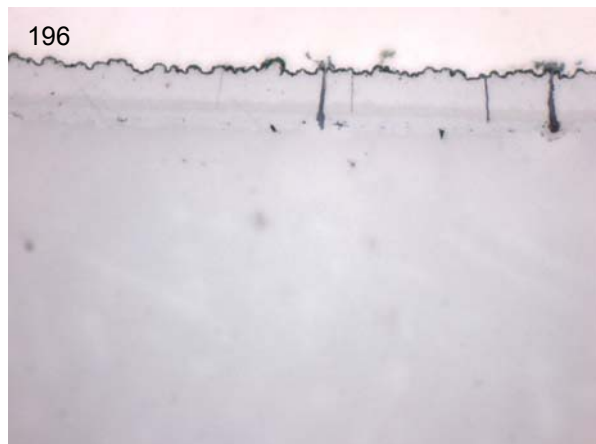
Abbildungen 190 + 191: Lichtmikroskopische (links) und rasterelektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme des Querschliffs der alitierten plus fluorierten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation bei $600^\circ C$ in Laborluft



Abbildungen 192 + 193: Lichtmikroskopische (links) und rasterelektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme des Querschliffs der unbehandelten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation bei 600°C in Laborluft

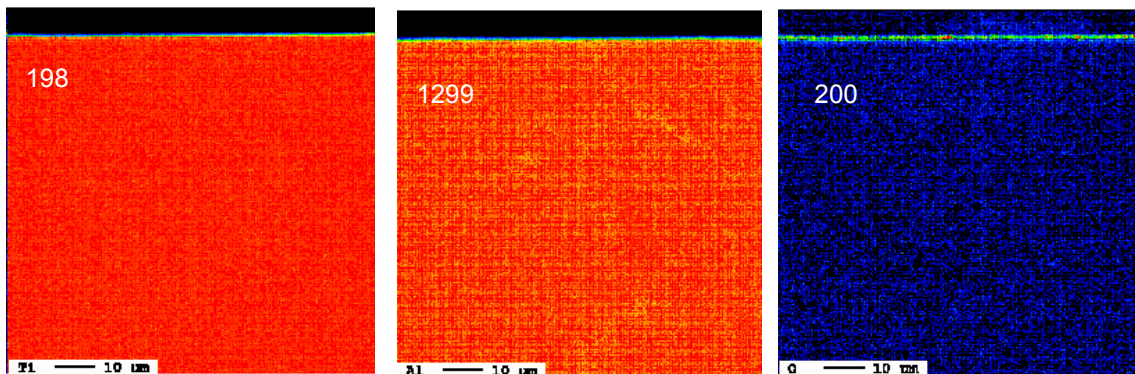


Abbildungen 194 + 195: Lichtmikroskopische (links) und rasterelektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme des Querschliffs der alitierten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation bei 600°C in Laborluft



Abbildungen 196 + 197: Lichtmikroskopische (links) und rasterelektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme des Querschliffs der alitierten plus fluorierten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation bei 600°C in Laborluft

Diese Querschliffe wurden auch in der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. In den folgenden Abbildungen (198-201) sind die Elementverteilungsbilder und das Tiefenprofil der unbehandelten Ti_3Al -Probe nach thermozyklischer Auslagerung gezeigt. Sauerstoff ist nur in der Oxidschicht zu finden



Abbildungen 198 – 200: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der unbehandelten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

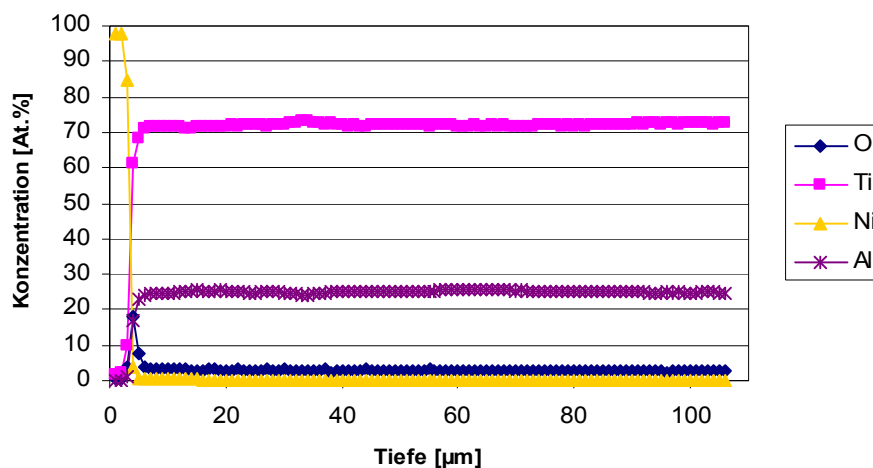
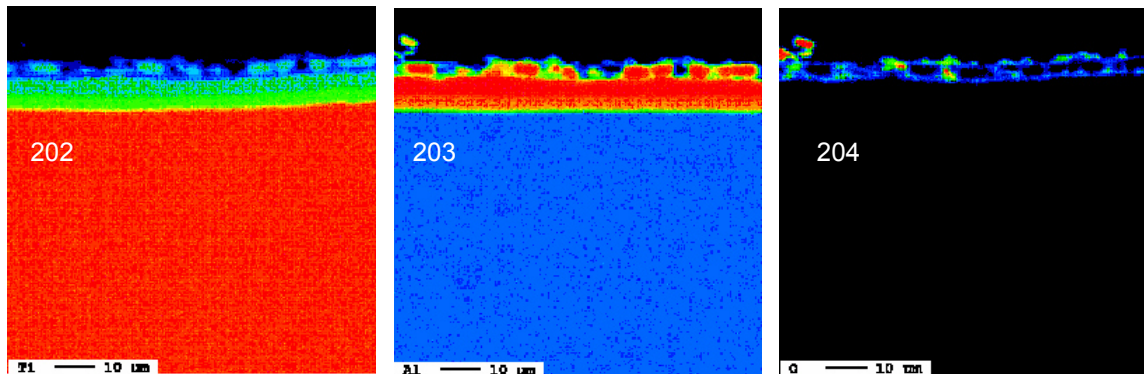


Abbildung 201: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der unbehandelten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft (das Ni kommt von der metallographischen Präparation)

Auf den alitierten Ti_3Al -Proben sind die unterschiedlichen Diffusionszonen an den Farb-abstufungen der Ti- und Al-Bilder zu erkennen (Abb.202, 203, 206, 207). Sauerstoff ist wiederum nur in der Oxidschicht zu finden (Abb.204, 208). Dies wird auch in den Tiefenprofilanalysen (Abb. 205, 209) deutlich. Fluor konnte durch die ESMA nicht nachgewiesen werden.



Abbildungen 202 – 204: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der alitierten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

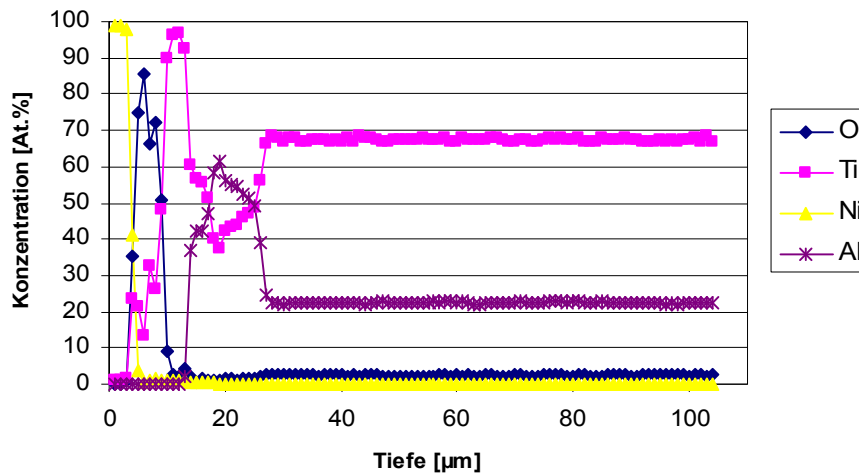
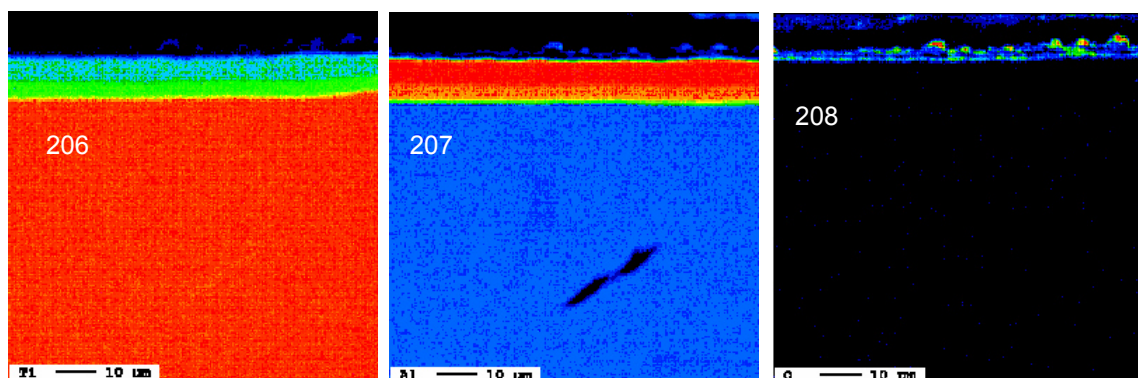


Abbildung 205: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der alitierten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft



Abbildungen 206 – 208: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der alitierten plus fluorierten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

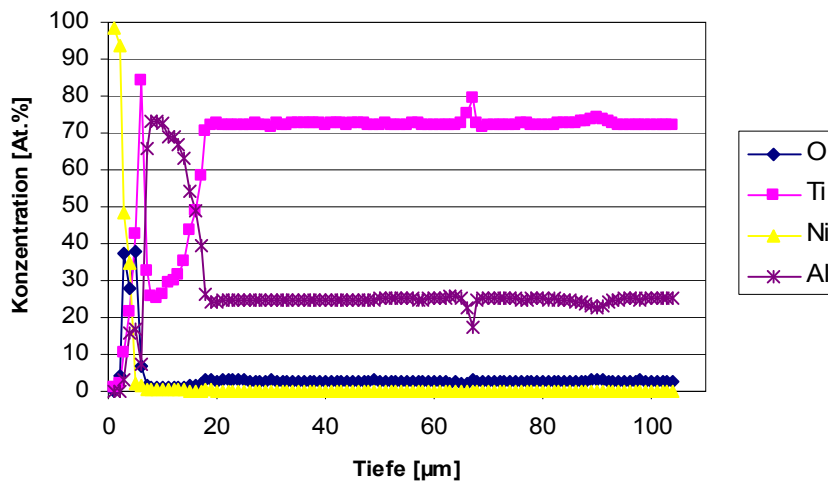
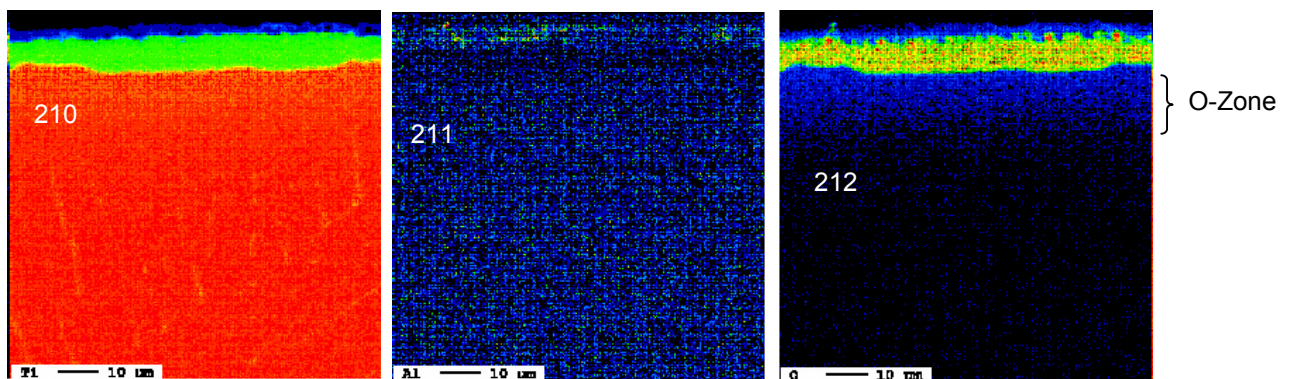


Abbildung 209: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der alitierten plus fluorierten Ti_3Al -Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

Die unbehandelte Titanprobe zeigt dagegen eine deutliche Sauerstoffaufnahme auch unterhalb der Oxidschicht. Die Elementverteilungsbilder zeigen eine ca. 10 µm dicke Titanoxidschicht auf der Oberfläche unter der noch Sauerstoff nachgewiesen werden konnte (Abb.210-212). Das Bild der Al-Verteilung wurde nur zum Vergleich mit den anderen Proben aufgenommen. Die Tiefenprofilanalyse bestätigt diesen Befund. Bis in eine Tiefe von ca. 40 µm wurde Sauerstoff detektiert (Abb.213).



Abbildungen 210 – 212: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der unbehandelten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

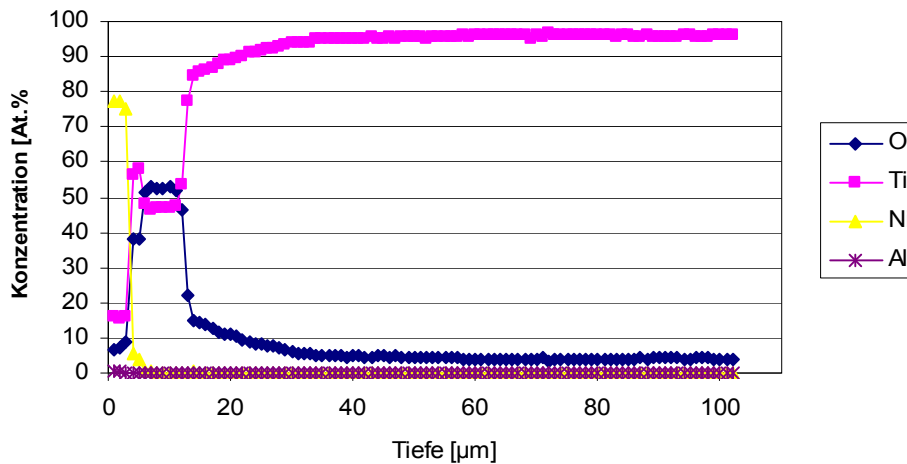
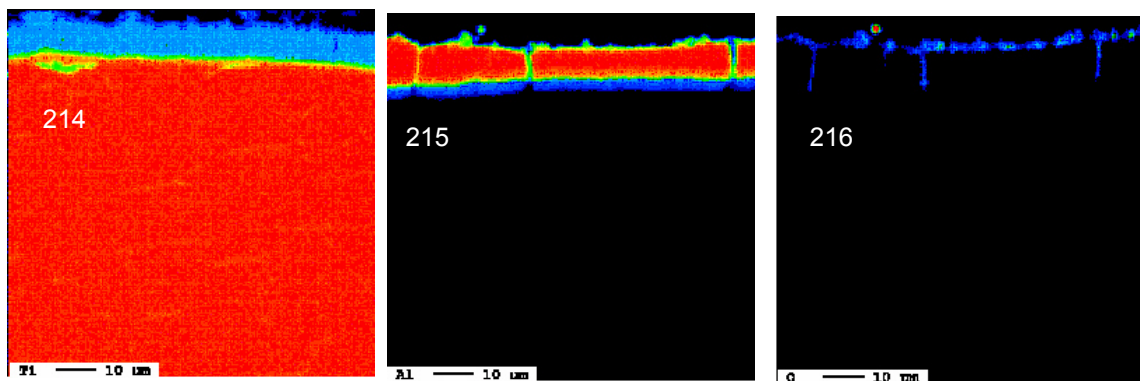


Abbildung 213: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der unbehandelten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

Durch eine Alitierung lässt sich die Sauerstoffeindiffusion unterdrücken. Die folgenden Abbildungen zeigen die alitierte bzw. alitierte plus zusätzlich noch fluorierte Ti-Proben nach thermozyklischer Oxidation. In den Elementverteilungsbildern ist kein Sauerstoff unterhalb der Diffusionszonen gefunden worden (Abb.214-216, 218-220), was auch in den Tiefenprofilmessungen so zu sehen ist (Abb.217, 221). Die Risse in der Diffusionschicht sind oxidiert, so dass dort Sauerstoff gefunden wurde. Allerdings sind dadurch die Risse mit Al_2O_3 verschlossen, so dass der Sauerstoffzutritt zum Substrat unterdrückt wird.



Abbildungen 214 – 216: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der alitierten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

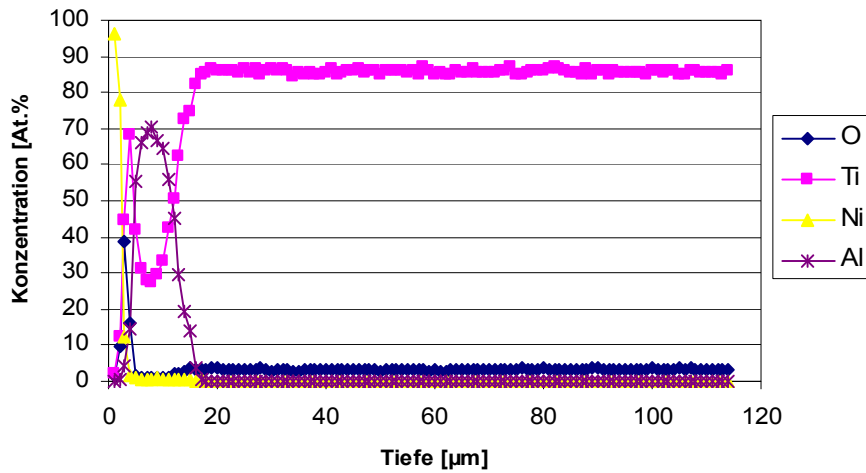
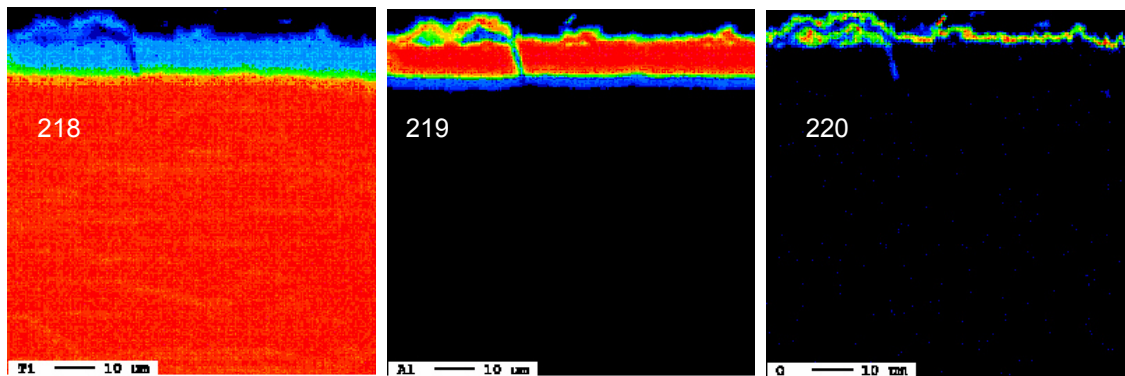


Abbildung 217: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der alitierten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft



Abbildungen 218 – 220: Elementverteilungsbilder von Ti, Al und O der alitierten plus fluorierten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

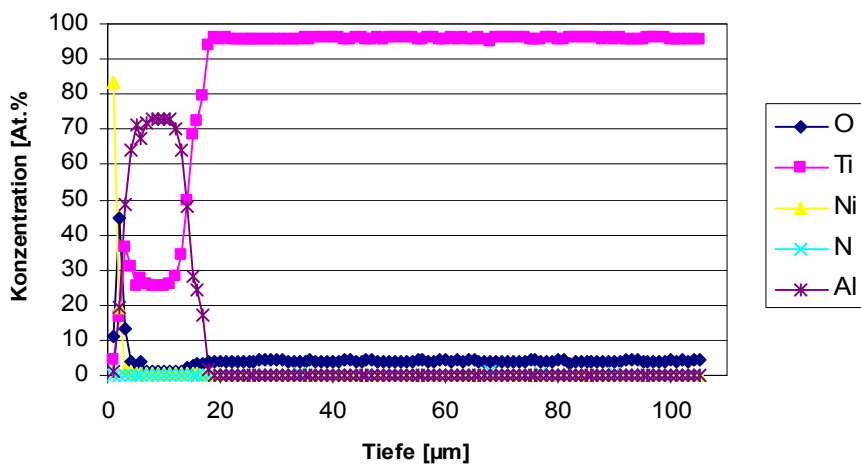


Abbildung 221: Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, und O in der Oberflächenrandzone auf der alitierten plus fluorierten Ti-Probe nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation in Laborluft

Die Proben nach thermozyklischer Oxidation wurden auch mittels Härteprüfung untersucht, um eine eventuell versprödete Randzone zu bestimmen. Der Härteverlauf der Ti_3Al -Proben weist einen linearen Verlauf parallel zur X-Achse auf (Abb.222). Die Werte schwanken, aber eine Versprödung ist nicht zu erkennen. Dies ist bei den Ti-Proben anders. Hier zeigt die unbehandelte Probe eine deutliche Härtezunahme direkt an der Oberfläche, die analog zur Sauerstoffaufnahme verläuft, was auf eine Versprödung durch den eindiffundierten Sauerstoff hinweist (Abb. 223). Die alitierten Ti-Proben zeigen dies nicht. Die Härte bleibt gleich, auch in der alitierten Zone. Die fluorierte Ti-Probe weist eine etwas höhere Härte auf, die jedoch deutlich unter der der unbehandelten Ti-Probe bleibt.

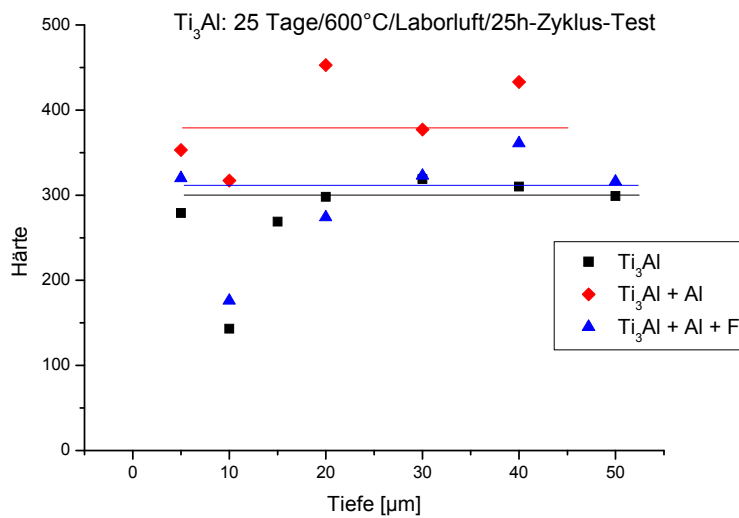


Abbildung 222: Härteverlauf in der Randzone der Ti_3Al -Proben nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation bei 600°C in Laborluft

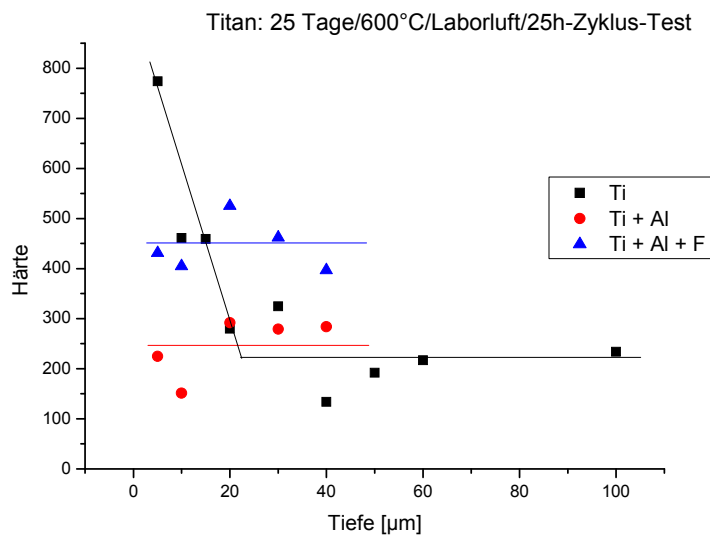


Abbildung 223: Härteverlauf in der Randzone der Ti-Proben nach 25 Tagen thermozyklischer Oxidation bei 600°C in Laborluft

In dem gleichen 25h-Zyklus-Test wurden auch die Legierungen α_2 -Ti₃Al, IMI 834 und Ti 6Al4V aber bei einer höheren Temperatur (720°C) in Laborluft oxidiert. Das Massenänderungsverhalten dieser Legierungen ist in Abbildung 224 zu sehen. Die Materialien wurden sowohl unbehandelt als auch nach einer Flüssigphasenfluorbehandlung untersucht. Die Legierung Ti 64 verhält sich sowohl mit als auch ohne Fluor am schlechtesten. Unter anderem aus diesem Grund wurde diese nach Rücksprache mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses aus dem Projekt gestrichen. Bei der Legierung IMI 834 ergibt sich durch die Fluorbehandlung eine Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit. Die Massenzunahme ist deutlich höher. Eine Massenabnahme durch Abdampfen des organischen Restes während des ersten Aufheizens ist nicht zu beobachten. Die Massenzunahme durch Oxidation scheint diesen Effekt über zu kompensieren. Die Legierungen Ti₃Al zeigt nach Fluorbehandlung eine geringere Massenzunahme, was auf eine positive Wirkung der Fluorbehandlung hinweist. Diese Beobachtung wurde auch bei isothermer Oxidation (TGA) gemacht (Abb.103). Bei Ti₃Al ist auch die Massenabnahme nach dem ersten Tag zu beobachten.

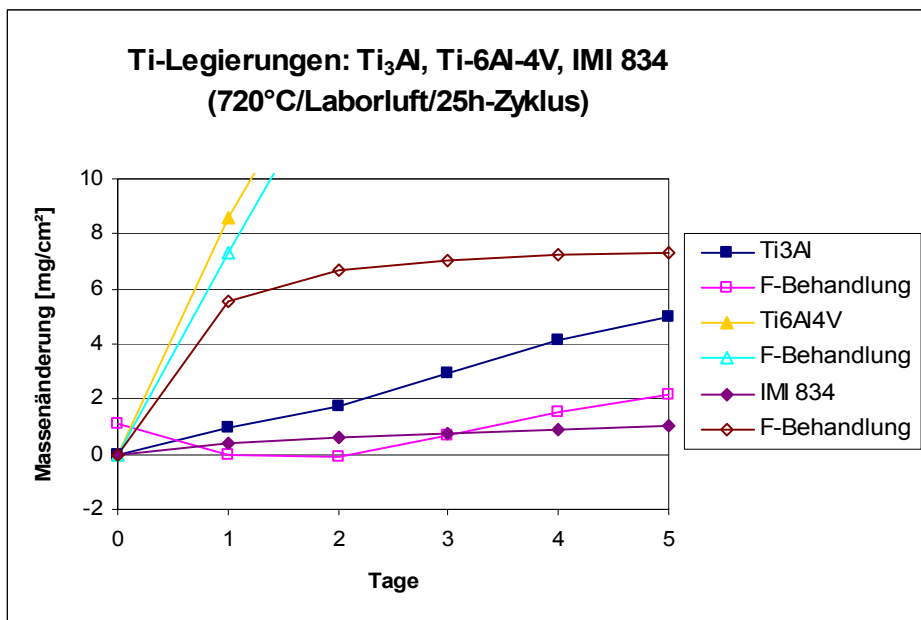
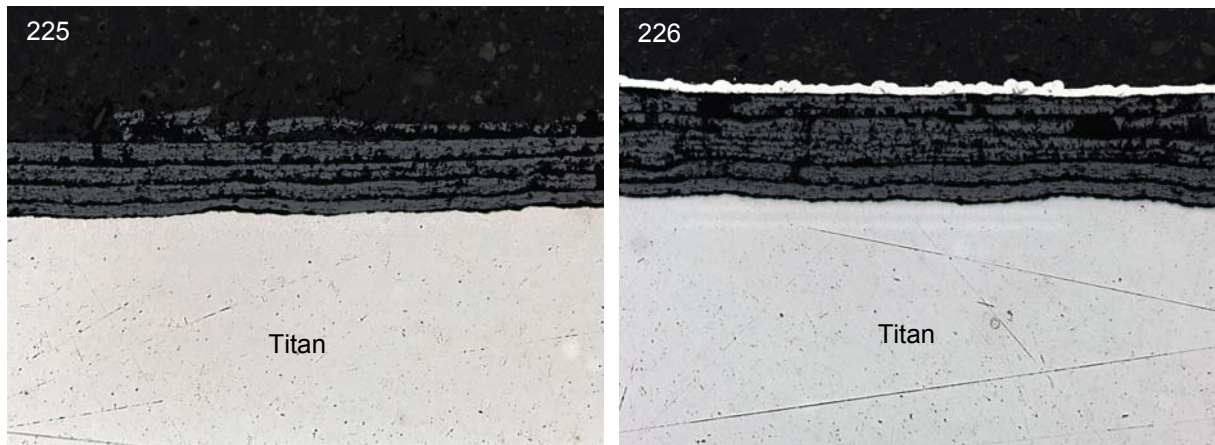


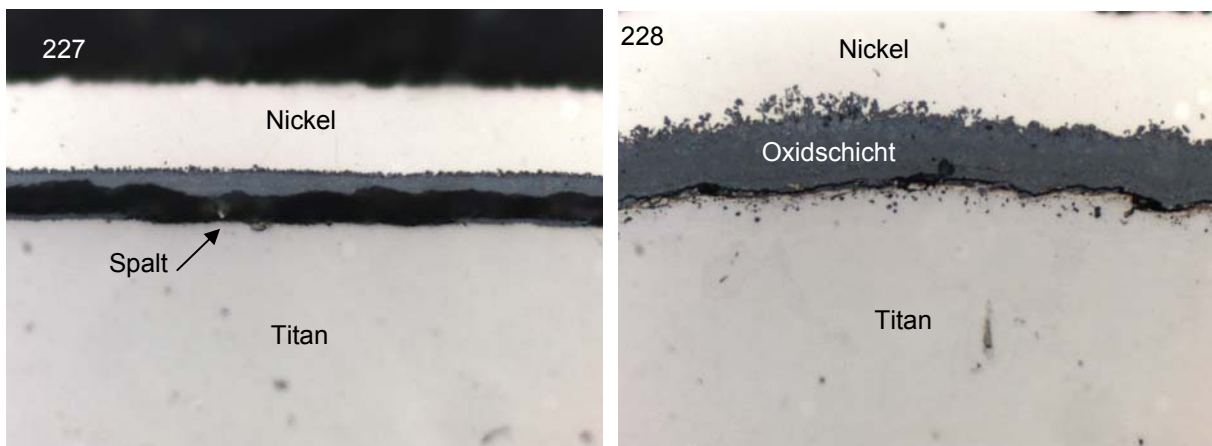
Abbildung 224: Massenänderungsverhalten der Legierungen Ti₃Al, IMI 834 und Ti 64 bei 720°C in Laborluft (25h-Zyklus-Test)

Die metallographische Untersuchung der Querschliffe ergab für die Legierung Ti-6Al-4V eine Abfolge von fünf dicken Oxidschichten, was mit der fünftägigen Auslagerung korreliert (Abb.225, 226). Eine alleinige Fluorbehandlung bewirkt bei diesem Werkstoff keine Verbesserung der Beständigkeit. Die Schichten der unbehandelten Proben sind ca. 140 µm (4 Lagen) bis 170 µm (5 Lagen) dick. Auf der behandelten Probe ist die mehrlagige Oxidschicht mit 200 µm sogar etwas dicker.



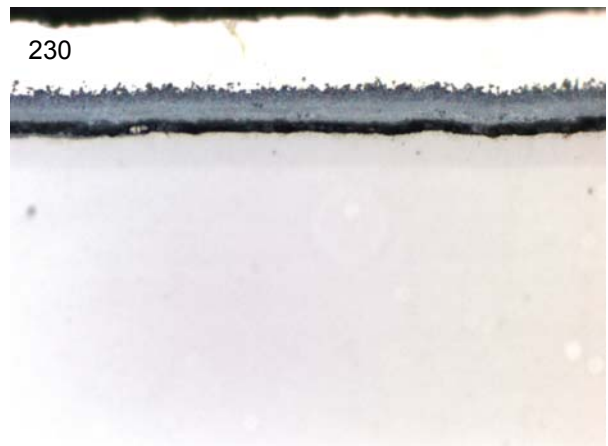
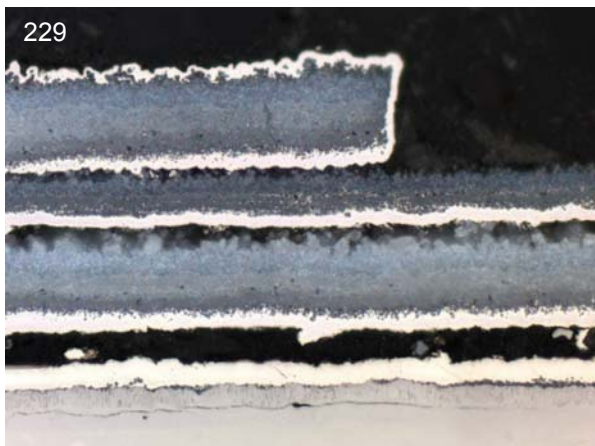
Abbildungen 225 + 26: Metallographische Aufnahmen der Querschliffe von Ti 64 nach 5 Tagen Oxidation bei 720°C in Laborluft, links ohne F, rechts mit F

Die Legierung IMI 834 hat eine wesentlich bessere Oxidationsbeständigkeit (Abb.227, 228). Eine Flüssigphasenfluorbehandlung bewirkt eine beschleunigte Massenzunahme in den ersten zwei Tagen (Abb.224). Diese Massenzunahme verlangsamt sich erst ab dem dritten Tag und verläuft schließlich vergleichbar wie die der unbehandelten Probe. Die metallographischen Querschliffe zeigen allerdings, dass die dünnere Oxidschicht (2-5 µm) auf der unbehandelten Probe im Gegensatz zur dickeren Oxidschicht (10-14 µm) auf der fluorierten Probe keine Haftung zum Substrat aufweist (Abb.227, 228). Zwischen Oxidschicht und Substrat, auf dem nur noch Reste der Oxidschicht erkennbar sind, ist ein breiter Spalt (3-7 µm) erkennbar. Auch unterhalb der dickeren Oxidschicht ist ein dünner Spalt (< 1 µm) erkennbar. Diese Oxidschicht sieht so aus, als ob schon Teile abgeplatzt sind.



Abbildungen 227 + 228: Metallographische Aufnahmen der Querschliffe von IMI 834 nach 5 Tagen Oxidation bei 720°C in Laborluft, links ohne F, rechts mit F

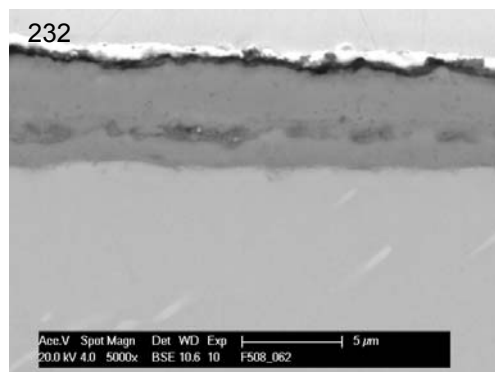
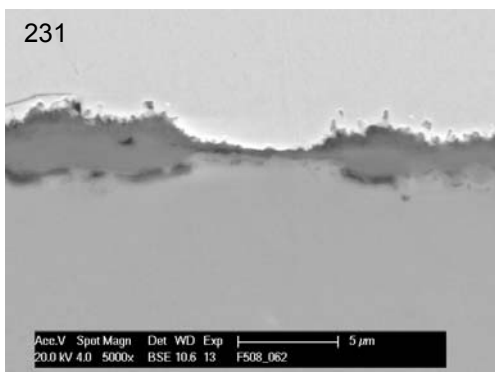
Die Querschliffe der Legierung Ti_3Al zeigen eine mehrlagige, dicke Oxidschicht auf der unbehandelten Probe, wobei von der obersten Lage nur noch ein Rest verblieben ist (Abb.229). Die oberste und unterste Lage sind jeweils $14\ \mu m$ dick, während die mittlere Lage ca. $6\ \mu m$ dick ist. Unter der unteren Lage ist ein teilweise mit Nickel unterwanderter Spalt zu sehen. Die Oxidschicht auf der behandelten Probe ist nur etwa $6\ \mu m$ dick, wobei das Aussehen darauf hindeutet, dass Teile der Schicht abgeplatzt sind (Abb.230). Auch hier ist wieder ein ca. $2\ \mu m$ breiter Spalt zu erkennen. Die Oxidschichten haften nur schlecht auf den unterschiedlichen Substraten. Die Massenänderungskurven weisen keine Massenabnahmen auf, die auf Abplatzungen hindeuten.



Abbildungen 229 + 230: Metallographische Aufnahmen der Querschliffe von Ti_3Al nach 5 Tagen Oxidation bei $720^\circ C$ in Laborluft, links ohne F, rechts mit F

3.3.3 Isotherme Oxidation in Laborluft

Das Oxidationsverhalten der Proben wurde isotherm für 100h bei 600°C in Laborluft an der Forschungsstelle 1 untersucht. Das Massenänderungsverhalten wurde dokumentiert, aber da die Proben nur einseitig fluoridiert wurden, sind die Ergebnisse nur bedingt aussagekräftig und daher hier nicht ausführlich angeführt. Die Massenzunahmen betragen zwischen 0.1 mg/cm² und 0.52 mg/cm². Die metallographischen Querschliffe zeigen, dass sich ungleichmäßige und dicke Oxidschichten gebildet hatten (Abb.231, 232). Solche dicken Schichten wurden auch auf den unbehandelten Ti-Proben gefunden. Die dünnen Aluminiumschichten waren für eine Schutzwirkung nicht ausreichend. Unter der dünnen Al₂O₃-Schicht ist die Metallrandzone auch beeinflusst (Abb.233), was auf die hohen Temperaturen bei der Wärmebehandlung (FLA) zurückgeführt werden kann.



Abbildungen 231 + 232: Metallographische Querschliffe der Probe F100A nach 100h isothermer Oxidation bei 600°C in Laborluft

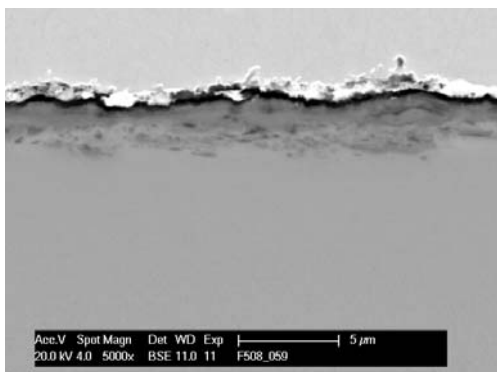


Abbildung 233: Metallographischer Querschliff der Probe F290F1 nach 100h isothermer Oxidation bei 600°C in Laborluft

4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen das Potential der kombinierten Al-Anreicherung in der Oberfläche mit nachträglicher Fluorierung für die Verbesserung der Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit von Ti-Legierungen und der Unterdrückung der Sauerstoffaufnahme. Die Bildung einer dicken Titanoxidschicht, die aufgrund ihrer mit steigender Temperatur zunehmenden Fehlordnung den Sauerstoffdurchtritt in das Substrat nicht verhindert, wird unterdrückt. Eine alleinige Fluorierung bzw. Alitierung bewirkt keine ausreichende Langzeitoxidationsbeständigkeit. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Ti nimmt mit steigendem Al-Anteil ab. Die Al angereicherte Randzone wird somit nicht durch O₂ versprödet, was die Härtemessungen bestätigen. Der Al-Gehalt sollte allerdings nicht über 50% steigen, da sonst spröde Al-reiche Phasen gebildet werden können. Die PI³ von Fluor in Ti-Legierungen stellt kein Problem dar. Die aus vorangegangenen Projekten gewonnenen Parameter für die Implantation in TiAl-Legierungen arbeiten auch bei Ti-Legierungen. Die Fluormengen sind allerdings geringer als bei TiAl bzw. Ti₃Al. Die Implantationsparameter müssen ebenso wie die Parameter zum Pulverpackalitierung noch optimiert werden. Ein Pulverpackprozess mit reinem Al bewirkt die Bildung der spröden Phase TiAl₃, welche bei der Hochtemperaturoxidation Al₂O₃ und durch Interdiffusion mit dem Substrat weitere intermetallische Phasen (TiAl₂, TiAl, Ti₃Al) bildet. Die Bildung der Phase TiAl₃ sollte unterbleiben, da in dieser beim Abkühlen Risse entstehen können. Diese Risse werden bei der Oxidation an Luft allerdings mit Al₂O₃ verschlossen, so dass auch hier kein Sauerstoff in das Substrat eindiffundieren kann. Durch Sputtern mit Al lässt sich eine dünne Al-Schicht aufbringen. Diese muss durch Al-Eindiffusion während einer thermischen Nachbehandlung in TiAl umgewandelt werden. Die bisherigen Sputterschichten sind dünn, so dass das Aluminiumreservoir noch zu gering ist. In Tabelle 20 sind die Ergebnisse in einer Übersicht dargestellt. In einem Fortsetzungsprojekt werden der Pulverpackprozess und die PI³ optimiert und auf Großproben bzw. reale Bauteile übertragen.

Behandlung		Oxidationsbetändigkeit (600°C)
ohne		--
Alitierung	Pulverpack	-/+ ^{*)}
	Sputtern	-
Fluorierung	PI ³	-
	Flüssigphase	-/+
Pulverpack + Flüssigphase		++ ^{*)}
Sputtern + Flüssigphase		-
Sputtern + PI ³		-

Tabelle 20: Zusammenstellung der Ergebnisse

^{*)} mit Al₂O₃ verschlossene Risse im TiAl₃-Coating

5. Literatur

- [1] G. Lütjering, J.C. Williams; *Titanium* Springer Berlin 2003
- [2] F.H. Froes; in *Mater. Sci. Tech.* ed.: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, VCH Weinheim (1996) 399
- [3] Kyoto Protocol, 3rd conference of the parties to the United Nations framework convention on climate, Kyoto 1997
- [4] C. Leyens, M. Peters; *Titan und Titanlegierungen* DGM Oberursel 1996
- [5] U. Zwicker; *Titan und Titanlegierungen* Springer Berlin 1974
- [6] J.L. Smialek et al.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 364 (1995) 1935
- [7] A. Rahmel, P.J. Spencer; *Oxid. Metals* 35-1/2 (1991) 53
- [8] A. Rahmel, W.J. Quadackers, M. Schütze; *Mat. and Corros.* 46 (1995) 271
- [9] M. Schütze, M. Hald; *Mat. Sci. Eng.* A239-240 (1997) 847
- [10] O.E. Kosing et al.; *Proc. ASME Turbo Expo 2001*, Paper no. GT 0283 ASME Warrendale 2001
- [11] Y. Zhao et al.; *Titanium 98* International Academic Publishers Beijing 1999
- [12] C. Leyens, M. Peters; *Titanium and Titanium Alloys* Wiley-VCH Weinheim 2003
- [13] A. Donchev, B. Gleeson, M. Schütze; *Intermetallics* 11 (2003) 387
- [14] J.-W. Kim, D.M. Dimiduk ; *JOM* 43/8 (1991) 40
- [15] V. Gauthier et al.; *Oxid. Met.* 59 (2003) 233
- [16] J. Biersack; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 153 (1999) 398
- [17] M. Smith et al.; *J. Applied Phys.* 96 (2004)
- [18] 4843P.L. Daniel, R.A. Rapp; *Adv. Corros. Sci. Tech.* 5 (1976) 55

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

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

Konferenzbeiträge

- A. Donchev, M. Schütze; „Minimization of the oxygen embrittlement of Ti-alloys“, 15. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V. 29.11.2008 Frankfurt/Main
- A. Donchev, A. Kolitsch, M. Schütze, R. Yankov; „Improvement of the high temperature oxidation resistance of Ti-alloys by a combined Al- plus F-treatment“, Materials Science Engineering MSE 2008 01.-04.09.2008 Nürnberg
- A. Donchev, M. Schütze; „Minimization of the oxygen embrittlement of Ti-alloys“, 16. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V. 27.11.2008 Frankfurt/Main
- R.A. Yankov, A. Kolitsch, J. von Borany, F. Munnik, A. Donchev, M. Schütze; „Surface modification of Ti and low Al-content Ti-alloys for enhanced environmental stability at elevated temperatures“, E-MRS Spring Meeting 08.-12.06.2009 Strasburg
- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Enhancing resistance of Ti-alloys against environmental attack by a combination of Al-enrichment and F-treatment“, Euromat 2009 06.-10.09.2009 Glasgow
- A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov; „Combined Al- plus F-treatment of Ti-alloys for improved behavior at elevated temperatures“, EFC-workshop event 321 30.09.-02.10.2009 Frankfurt/Main

Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

Danksagung

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