

ABSCHLUSSBERICHT

1 Allgemeine Angaben

DFG-Geschäftszeichen:	GL 181/41-2 und GA 1704/12-2
Projektnummer:	270293189
Titel des Projekts:	„Oxygen Diffusion Hardening“ (ODH) von Elementen der Titangruppe und deren tribologische Eigenschaften
Namen der Antragstellenden:	Professor Dr.-Ing Uwe Glatzel Privatdozent Dr.-Ing. Mathias C. Galetz
Dienstanschriften:	Uwe Glatzel Universität Bayreuth Lehrstuhl Metallische Werkstoffe TAO-Gebäude Prof.-Rüdiger-Bormann-Str. 1 95447 Bayreuth Mathias C. Galetz DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI) Materialien und Korrosion Theodor-Heuss-Allee 25 60486 Frankfurt am Main
Berichtszeitraum (gesamte Förderdauer):	01.10.2019 – 30.06.2023 inkl. kostenneutrale Verlängerung

2 Zusammenfassung / Summary

Sauerstoffdiffusionshärtung ist ein vielversprechender Ansatz die Verschleißigenschaften von biokompatiblen Legierungen wie der im Vorgängerprojekt (GL 181/41-1 und GA 1704/12-1) betrachteten Zirkonlegierung ZrNb7 zu verbessern. Ziel dieses Projekts war es, die Beobachtungen zu ZrNb7 auf die Titanlegierung Ti6Al4V, Ti6Al4V+Zr, und die Hochentropielegierung TiZrNbHfTa zu übertragen und den Einfluss der Drittelemente im Titanlegierungssystem zu verstehen. Zu diesem Zweck wurden für Ti6Al4V verschiedene Prozesse implementiert:

- ein einstufiger Prozess (680 °C, 16 h, Luft), welcher zur Ausbildung einer TiO₂ Oxidschicht mit nur marginal ausgeprägter O-Diffusionszone führt
- ein zweistufiger Prozess (680 °C, 16 h, Luft + 850 °C, 6 h, Vakuum), bei welchem die Oxidschicht reduziert wird und sich eine ausgeprägter O-Diffusionszone bildet
- ein dreistufiger Prozess (680 °C, 16 h, Luft + 850 °C, 6 h, Vakuum + 680 °C, 16 h, Luft), welcher zu einer TiO₂ Oxidschicht und einer ausgeprägten O-Diffusionszone führt
- Oxidation bei reduziertem O-Partialdruck (850 °C, 2h, P_{O₂}=10⁻¹³ Pa), welche zur einer TiO₂-Al₂O₃-TiO₂ Oxidschicht und einer ausgeprägten O-Diffusionszone führt
- Oxidation in Luft und feuchter Luft mit 10 Vol.-% H₂O (500-700 °C, 100-500 h), was zu einer dickeren Oxidschicht sowie O-Diffusionszone mit zunehmender Temperatur und Zeit aber auch zu einer starken Oxidabplatzung in Gegenwart von Wasserdampf führt
- ein neuartiger Schlickerprozess (Slurry) (1150 °C, 5 h, Ar), mittels dessen Zr im Ti6Al4V angereichert wird, da Zr sauerstoffaffiner als Ti ist und sich dadurch bei anschließender Oxidation (680 °C, 16 h, Luft) ZrO₂-angereichertes TiO₂ auf der Oberfläche zu bildet

Als vielversprechend zeigt sich die Oxidation bei reduziertem O-Partialdruck. Anders als beim einstufigen und dreistufigen Prozess weist die erzielte Schicht keine Poren an der Oxidschicht-Substrat Grenzfläche auf, was zu einer guten Schichthaftung führt. Auch das mit Slurry beschichtete Substrat zeigt ein hervorragendes Verschleißverhalten, was neben der Sauerstoffdiffusionshärtung, auch auf mikrostrukturelle Veränderungen (Widmannstätten-Struktur) zurückzuführen ist.

Bei TiZrNbHfTa konnte die einstufige Oxidation (600°C, 24h, Luft) erstmalig erfolgreich realisiert werden. Bei ultrafeinkörnigem TiZrNbHfTa wurde eine haftenden, 1-2 µm dicken Oxideckschicht auf einer sauerstoffreichen Zone mit inneren Hf- und Zr-Oxiden erzielt, was die Oberflächenhärte mehr als vervierfacht (1522±64 HV0.5). Jedoch geht die Einphasigkeit des TiZrNbHfTa während des Oxidationsvorgangs verloren. Durch zweistufige Oxidation (550°C, 24h, Luft + 1200 °C, 1 h, Vakuum, abschrecken) gelingt es, diese wiederherzustellen, wobei sich in der O-reichen Zone hexagonal-dichtest gepackte Ausscheidungen bilden.

Summary:

Oxygen diffusion hardening is a promising approach to improve the wear properties of biocompatible alloys like the Zirconium alloy ZrNb7, as examined in the previous project (GL 181/41-1 und GA 1704/12-1). The goal of this project was to investigate the impact of alloy composition for several Titanium alloys Ti6Al4V, Ti6Al4V+Zr, and the high entropy alloy TiZrNbHfTa, and to compare the resulting surface properties. To achieve this, various oxidation processes were implemented for Ti6Al4V:

- a single-step process (680 °C, 16 h, air), leading to the formation of a TiO₂ oxide layer with only a marginal O diffusion zone.
- a two-step process (680 °C, 16 h, air + 850 °C, 6 h, vacuum), in which the oxide layer is reduced, and a pronounced O diffusion zone is formed.
- a three-step process (680 °C, 16 h, air + 850 °C, 6 h, vacuum + 680 °C, 16 h, air), resulting in a TiO₂ oxide layer and a pronounced O diffusion zone.
- Oxidation at reduced O-partial pressure (850 °C, 2 h, P_{O₂}=10⁻¹³ Pa), leading to a TiO₂-Al₂O₃-TiO₂ oxide layer and a pronounced O diffusion zone.
- Oxidation in dry air and humid air with 10 vol.% H₂O (500-700 °C, 100-500 h), resulting in a thicker oxide scale and O diffusion zone with increasing temperature and time, but also severe oxide spallation in the presence of water vapor.
- a novel slurry process (1150 °C, 5 h, Ar), enriching Ti6Al4V with Zr, such that ZrO₂-enriched TiO₂ is formed on the surface during subsequent oxidation (680 °C, 16 h, air) due to the higher oxygen affinity of Zr compared to Ti.

Oxidation at reduced O-partial pressure proves to be particularly promising. Unlike the single-step and three-step processes, the obtained hard oxide layer does not have pores at the oxide-substrate interface, leading to good layer adhesion. Also the slurry-coated substrate offered an exceptional wear behavior, not only due to the oxygen diffusion hardening but also microstructural changes, known as Widmannstätten structure.

For TiZrNbHfTa, single-step oxidation (600°C, 24 h, air) was successfully realized for the first time. For ultrafine-grained TiZrNbHfTa, an adherent surface oxide layer of 1-2 µm thickness forms on an oxygen-rich zone with internal Hf and Zr oxides, which increased the surface hardness by more than four times (1522±64 HV0.5). However, the single-phase nature of TiZrNbHfTa is altered during the oxidation process. Two-step oxidation (550°C, 24 h, air + 1200 °C, 1 h, vacuum, quenching) restores the single-phase nature in the bulk material, with hexagonally close-packed precipitates forming in the oxygen-rich zone subsurface region.

3 Wissenschaftlicher Arbeits- und Ergebnisbericht

3.1 Ausgangsfrage und Zielsetzung

Ziel dieses Projekts war es, die Anwendbarkeit der im Rahmen des Vorgängerprojekts (GL 181/41-1 und GA 1704/12-1) gewonnenen Erkenntnisse zur Sauerstoffdiffusionshärtung (engl. oxygen diffusion hardening, ODH) an verschiedenen Titanlegierungen zu untersuchen. Titanlegierungen wie Ti6Al4V sind aufgrund ihrer guten Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität, eines geringen E-Moduls und hoher Ermüdungsfestigkeit viel eingesetzte Implantatwerkstoffe [1]. Nachteilig, insbesondere für den Einsatz in künstlichen Gelenken, ist die schlechte Verschleißbeständigkeit von Titanlegierungen [2–4]. Die Ausprägung einer harten, haftenden Titanoxiddeckschicht auf einer Sauerstoffdiffusionszone mit graduelltem Härteabfall, erzielt durch verschiedene Oxidationsprozesse, kann analog zu ZrNb7 hier Abhilfe schaffen. Gegenstand des Projekts war es darüber hinaus auch zu untersuchen, ob sich durch Packzementieren von Ti6Al4V mit Zr und anschließender Oxidation eine Zirkonoxiddeckschicht auf einer Sauerstoffdiffusionszone realisieren lässt. Auch die Hochentropielegierung TiZrNbHfTa, aktuell in Diskussion als potentieller Implantatwerkstoff [5, 6], sollte bezüglich ihrer Eignung für die Sauerstoffdiffusionshärtung untersucht werden, da sie mit Ti, Zr, und Hf drei Legierungselemente mit hoher Sauerstofflöslichkeit enthält [7–9], was ausgeprägte Sauerstoffdiffusionszonenbildung begünstigt. Für die drei Ausgangssysteme Ti6Al4V, Ti6Al4V+Zr, und TiZrNbHfTa sollten zunächst für die Sauerstoffdiffusionshärtung geeignete Oxidationsprozesse implementiert und bezüglich des Oxidations- und Sauerstoffdiffusionsverhaltens beschrieben werden. Die erzielten Schichten sollten dann gegenübergestellt und bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen werden.

3.2 Experimentelles und Ergebnisse

Im Folgenden wird zunächst auf die Implementierung der Oxidationsprozesse je Ausgangssystem und die Eigenschaften der damit erzielbaren Oxidschichten und Sauerstoffdiffusionszonen eingegangen bevor abschließend die Verschleißigenschaften gegenübergestellt werden.

Ti6Al4V

Für Ti6Al4V kommen vier Oxidationsprozesse in Frage. Diese wurden basierend auf Vorversuchsreihen mit den in

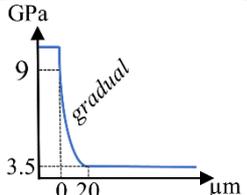
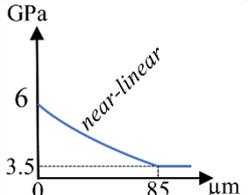
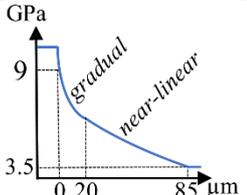
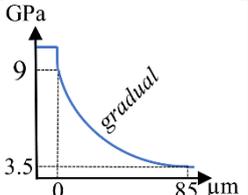
Tabelle 1 gezeigten Prozessparametern realisiert. Der einstufige Prozess führt zur Ausbildung einer TiO₂ Oxidschicht mit Al₂O₃ Oxidkörnern direkt an der Oberfläche, nur einer marginal ausgeprägten O-Diffusionszone, und schlechter Schichthaftung. Wie die Ergebnisübersicht in

Tabelle 2 zeigt kann die Schichthftung durch den dreistufigen Prozess verbessert werden [10]. Die beste Schichthftung liegt nach Oxidation bei reduziertem O-Partialdruck vor. Anders als beim einstufigen und dreistufigen Prozess tritt hier keine Anreicherung von Poren an der Oxidschicht-Substrat-Grenzflche auf. Stattdessen sind die Poren homogen verteilt.

Tabelle 1: Prozessparameter fr die Oxidationsprozesse von Ti6Al4V.

Prozess	Dreistufig			O-Partialdruck (+schleifen)
	zweistufig			
	einstufig			
Dauer in h	16	6	16	2
Temperatur in °C	680	850	680	850
Atmosphäre	Luft	Vakuum	Luft	Ar/H ₂ /H ₂ O
Druck in Pa	1·10 ⁵	4·10 ³	1·10 ⁵	p _{O2} ≈ 1·10 ⁻¹³

Tabelle 2: Übersicht ber die Schichteigenschaften resultierend aus den vier untersuchten Oxidationsprozessen.

Prozess	einstufig	zweistufig	dreistufig	O-Partialdruck
Oxidschicht	vorhanden	nein	vorhanden	vorhanden
Oberflchen-erscheinung	braun	matt metallisch	Braun	schwarz
Zusammensetzung der Oberflchenk-rner	TiO ₂ (stab- und polyederf-rmig), α-Al ₂ O ₃	α ₂ -Ti ₃ Al	TiO ₂ (stab- und polyederf-rmig), α-Al ₂ O ₃	TiO ₂ (nadelf-rmig)
Oberflchenmorphologie	Oxidkorncluster	Terrassenartig	Oxidkorncluster	Oxidnadeln
Rauheit Ra	1,4 μm	1,1 μm	2,1 μm	1,6 μm
Mikrostruktur der Randzone	α+β Phase	→β verarmte Zone (α-Ti und α-Ti/α ₂ -Ti ₃ Al Lamellen) → α+β Phase	→β verarmte Zone (α-Ti und α-Ti/α ₂ -Ti ₃ Al Lamellen) → α+β Phase	→β verarmte Zone (α-Ti und α-Ti/α ₂ -Ti ₃ Al Lamellen) → α+β Phase
O-Diffusionszone	~20 μm	~85 μm	~85 μm	~85 μm
Schematische H-rteprofile in der Diffusionszone				
Oberflchenh-rte HV0.5	599	688	723	932
Schicht-hftung	Klasse 3 (komplette Delamination)	Entf-llt	Klasse 2-3 (partielle Delamination)	Klasse 1-2 (kleinste partielle Delamination)

Zudem sollte der Einfluss von H₂O in der oxidierenden Atmosphäre untersucht werden. Die Nettomassenänderung pro Oberfläche ($\Delta m/A$) ist als Funktion der Oxidationszeit für Ti6Al4V, das bei 500 °C, 600 °C und 700 °C in trockener und feuchter Luft oxidiert wurde, in Abbildung 1 dargestellt. An trockener Luft verursachte die Oxidation bei 700 °C nach 300 Stunden Abplatzungen; offensichtlich trat bei 700 °C nach 500 Stunden ein Massenverlust aufgrund starker Abplatzungen auf. Bei Ti6Al4V in feuchter Luft begann die Abplatzung bei einer niedrigeren Temperatur von 600 °C nach 300 h und bei 700 °C nach nur 100 h. Nach 300 h und 500 h bei 700 °C trat ein Massenverlust aufgrund starker Abplatzung auf. Temperaturen und Zeitintervalle, die Abplatzung widerspiegeln, wurden in Abbildung 1 mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet. Die Oxidation unter trockenen Bedingungen führte nach 300 Stunden bei 700 °C zu einer mehrschichtigen Oxidschicht, bestehend aus Al₂O₃ an der Grenzfläche Gas/Oxidschicht und TiO₂ an der Grenzfläche Oxidschicht/Substrat (Abbildung 2(a)). Unter feuchten Bedingungen wiesen die Al₂O₃- und TiO₂-Schichten aber keine geordnete Struktur mit unterschiedlichen Schichten auf. Stattdessen bildete Al₂O₃ die vorherrschende Phase in der äußeren Oxidschicht (Abbildung 2(b)).

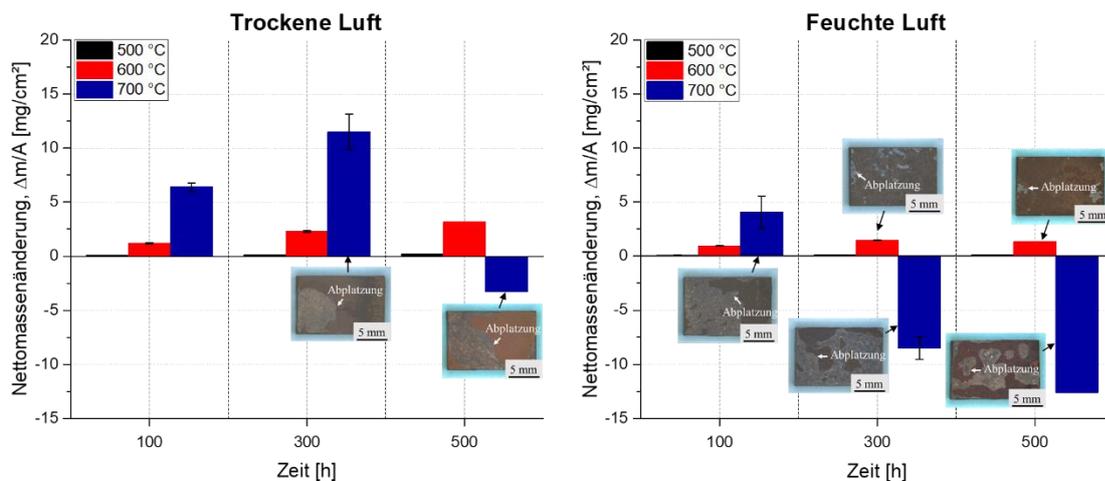


Abbildung 1: Nettomassenänderung für Ti6Al4V in trockener und feuchter Luft.

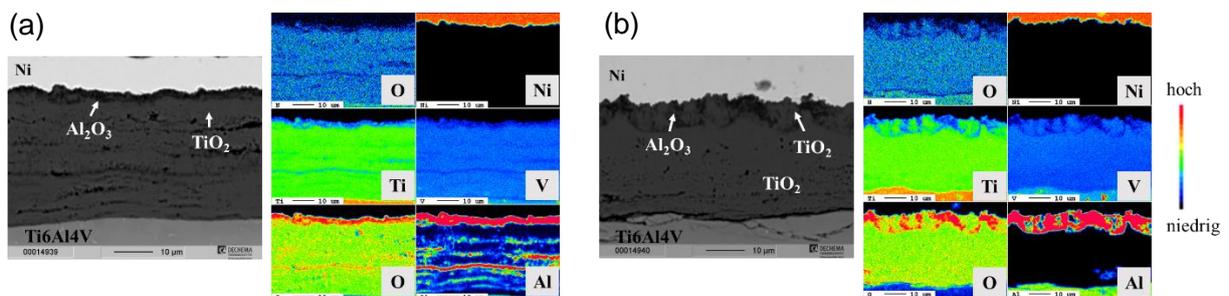


Abbildung 2: SEM-Aufnahme und entsprechende Elementzuordnung von N, Ni, Ti, V, O und Al der bei 700 °C für 300 h in (a) trockener und (b) feuchter Luft oxidierten Probe.

Ti6Al4V+Zr

Durch die Sinterung zwischen großen Zr-Teilchen aus dem Slurry und der Oberfläche kam es neben der Eindiffusion von Zr zu Sinterbrückenbildung. Die resultierenden Unebenheiten wurden nach dem Sandstrahlen der Oberfläche mit Al_2O_3 -Partikeln beseitigt (Abbildung 3). Innerhalb des Substrats wurde eine Widmanstätten-Morphologie mit länglichen α - (dunkle Bereiche) und β -Phasen (helle Bereiche) beobachtet, wobei die α -Phase mit Ti und Al und die β -Phase mit Zr und V angereichert ist. Zur Quantifizierung des Zr- und V-Gehalts in den α - und β -Phasen innerhalb der Zr-Diffusionsbeschichtung wurden fünf Elektronenstrahlmikroanalyse-Punktmessungen für jede Phase durchgeführt und in Tabelle 3 gemittelt.

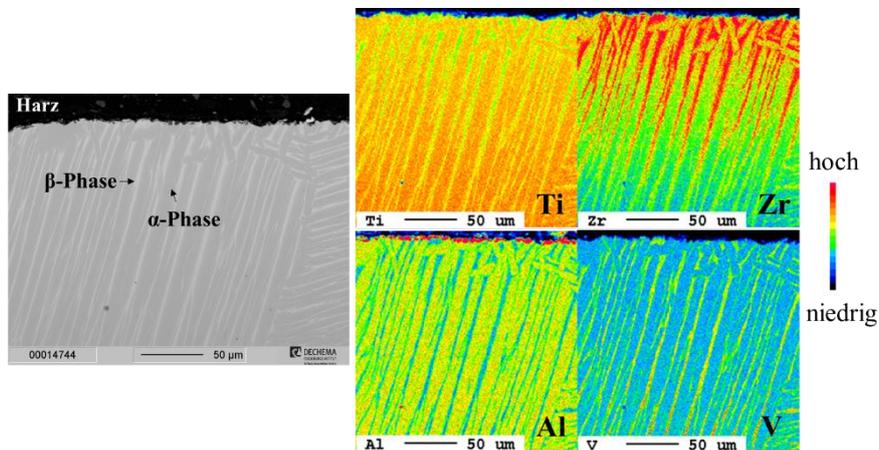


Abbildung 3: Elektronenstrahlmikroanalyse des Ti6Al4V nach Zr-Diffusionsbeschichtung und Wärmebehandlung mit Elementverteilung (nach Sandstrahlen).

Tabelle 3: Durchschnittlicher Zr- und V-Gehalt in den α - und β -Phasen für die Zr-Diffusions-schicht nach dem Sandstrahlen.

	Konzentration (At.-%)	
	α -Phase	β -Phase
Zr	10.2 ± 0.5	18.0 ± 1.7
V	1.30 ± 0.1	8.00 ± 0.9

Die von der Oxidschicht über das Substrat gemessene O-Konzentration zeigte eine exponentielle Abnahme mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche. Der Schnittpunkt der angepassten Kurve mit der O-Konzentration des Substrats (etwa 0,57 At.-%) vor allem durch negatives Oberflächenoxid wird als Grenze der O-Diffusionszone betrachtet; die Dicke der O-Diffusionszone wurde daher mit etwa 24 μm (Abbildung 4(a)) angegeben. Die O-Diffusionszone befand sich innerhalb der Zr-Diffusionszone (Abbildung 4(b)).

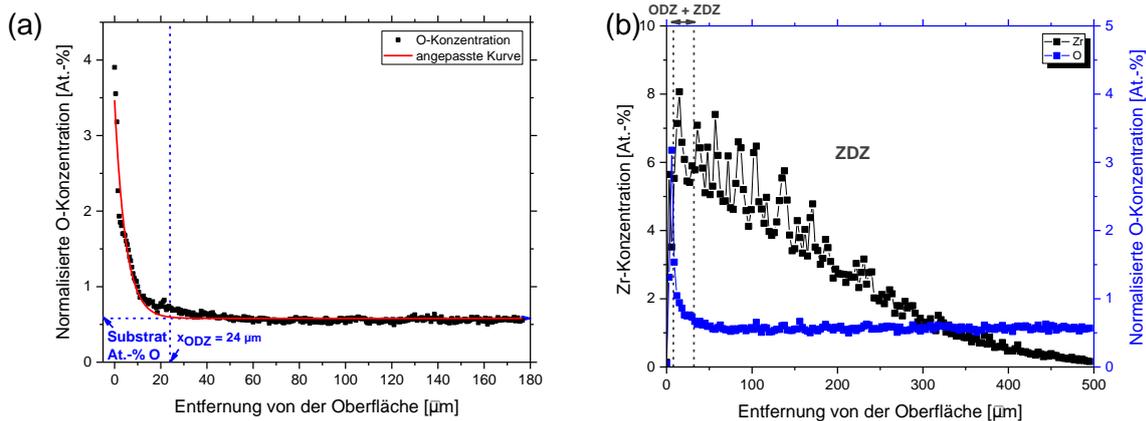


Abbildung 4: Elektronenstrahlmikroanalyse-Linienscans von O und Zr in At.-% für die Untersuchung von (a) O-Diffusionszone (ODZ) und (b) Zr-Diffusionszone (ZDZ).

TiZrNbHfTa

Das Oxidationsverhalten von TiZrNbHfTa erweist sich als stark mikrostrukturabhängig. Grobkörnige Proben (Korngröße $\approx 50 \mu\text{m}$) verzeichnen bei der thermogravimetrischen Analyse bereits nach wenigen Stunden Oxidation im Temperaturbereich $550 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $650 \text{ }^\circ\text{C}$ Massenverluste durch Abplatzen der Oxidschicht. Dies ist im Einklang mit der Literatur [11, 12]. Neu dagegen ist die Beobachtung, dass sich bei Oxidation von ultrafeinkörnigem TiZrNbHfTa (Korngröße $\approx 200 \text{ nm}$, Abbildung 5(a)) eine haftende $1\text{-}2 \mu\text{m}$ dicke Oxideckschicht ausbildet, wobei sich darunter eine Randzone mit inneren Hf- und Zr-Oxiden bildet, siehe Abbildung 5(b). Mithin ist für das unterschiedliche Oxidationsverhalten eine während der Oxidation auftretende Phasenentmischung des ursprünglich einphasigen TiZrNbHfTa. Eine detaillierte Beschreibung des Oxidationsmechanismus ist in Dickes et al. [13] zu finden. Ein zweistufiger Oxidationsprozess, bei dem an die Oxidation in Luft eine Vakuumwärmebehandlung bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h mit anschließendem Abschrecken angeschlossen wird kann die Einphasigkeit des Bulkmaterials wiederherstellen. Die Präsenz der Oxideckschicht bleibt davon unberührt. In der Randzone stabilisiert der während der Oxidation in das TiZrNbHfTa eindiffundierte Sauerstoff jedoch ein Zweiphasengebiet [14]. Dieses besteht aus hexagonal-dichtest gepackten Hf- und Zr-reichen Ausscheidungen mit bis zu 20 at.% interstitiell gelöstem Sauerstoff in einer kubisch-raumzentrierten Matrixphase (Abbildung 5(c)). Da sich während des zweistufigen Prozesses im Bulkmaterial eine grobkörnige Mikrostruktur einstellt, ist eine erneute Oxidation nicht zielführend, da aufgrund dieser mit Oxidschichtabplatzungen zu rechnen ist.

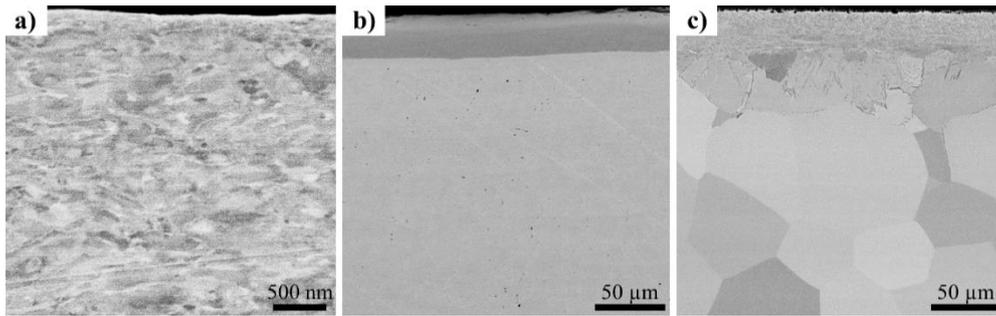


Abbildung 5: SEM-Aufnahmen von ultrafeinkörnigem TiZrNbHfTa im Ausgangszustand (a), nach einstufiger Oxidation (b) und nach zweistufiger Oxidation (c).

Verschleißigenschaften im Vergleich

Die aus den untersuchten Oxidationsprozessen resultierenden Oberflächeneigenschaften wurden vergleichend gegenübergestellt, darunter: die Oberflächenmorphologie, die Schichthaftung, die Oberflächenhärte, die Oberflächenrauheit, das Verschleißverhalten in einem Kniegelenksprüfstand, der Verschleißkoeffizient mittels Kalottenverschleißprüfung sowie das Verschleißverhalten im Stift-Scheibe Tribometer. Als Gegenkörper wurde eine Si_3N_4 -Kugel (6 mm Durchmesser) gewählt, und die Parameter für den Stift-Scheibe-Test bei Raumtemperatur waren 5 N angewandte Kraft, 300 m Gleitdistanz und 5 mm Radius der Verschleißspur. Abbildung 6 zeigt beispielhaft, dass einstufige Oxidation von TiZrNbHfTa zu der geringstausgeprägtesten Verschleißspur im Tribometerversuch und damit auch der global geringsten Verschleißrate führt. Bei Ti6Al4V führt Oxidation bei reduzierten O-Partialdruck zum besten Ergebnis. Auch unter Berücksichtigung sämtlicher untersuchter Eigenschaften ist die einstufige Oxidation von TiZrNbHfTa am vielversprechendsten im Hinblick auf tribologische Anwendungen wie in einem künstlichen Gelenk.

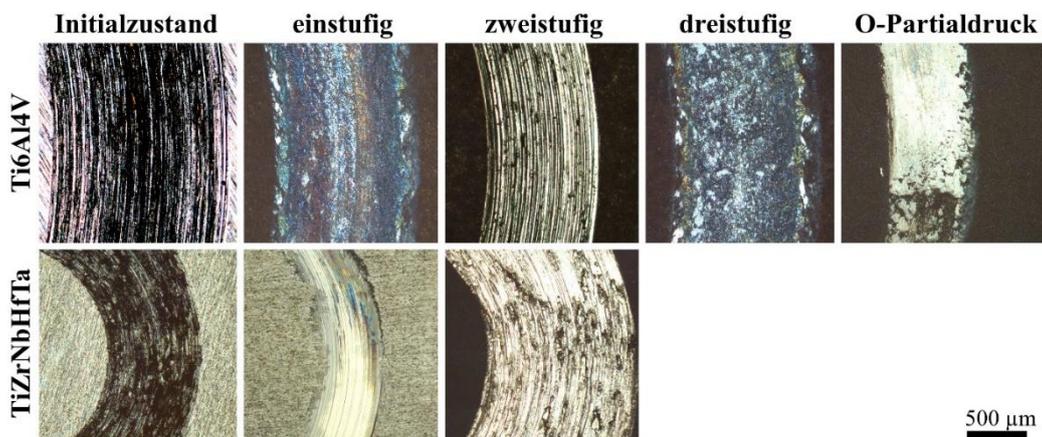


Abbildung 6: Verschleißspuren resultierend aus Kugel-Scheibe Tribometerversuchen.

Kontaktprofilometermessungen ergaben, dass die Verschleißspurenbreite und -tiefe bei unmodifiziertem Ti6Al4V größer war als bei allen oberflächenmodifizierten Proben (Abbildung 7). Die durchschnittliche Verschleißrate für das unmodifizierte ("Initialzustand": geschliffen mit P1200 Schleifpapier) Ti6Al4V war am höchsten (Abbildung 8). Die Oxidation bei reduziertem O-Partialdruck führte zu einem deutlichen Abstieg der Verschleißrate. Bei der Zr-Diffusionsbeschichtung und der oxidierten Probe gab es keinen messbaren Materialabtrag; folglich gab es auch keine berechnete Verschleißrate.

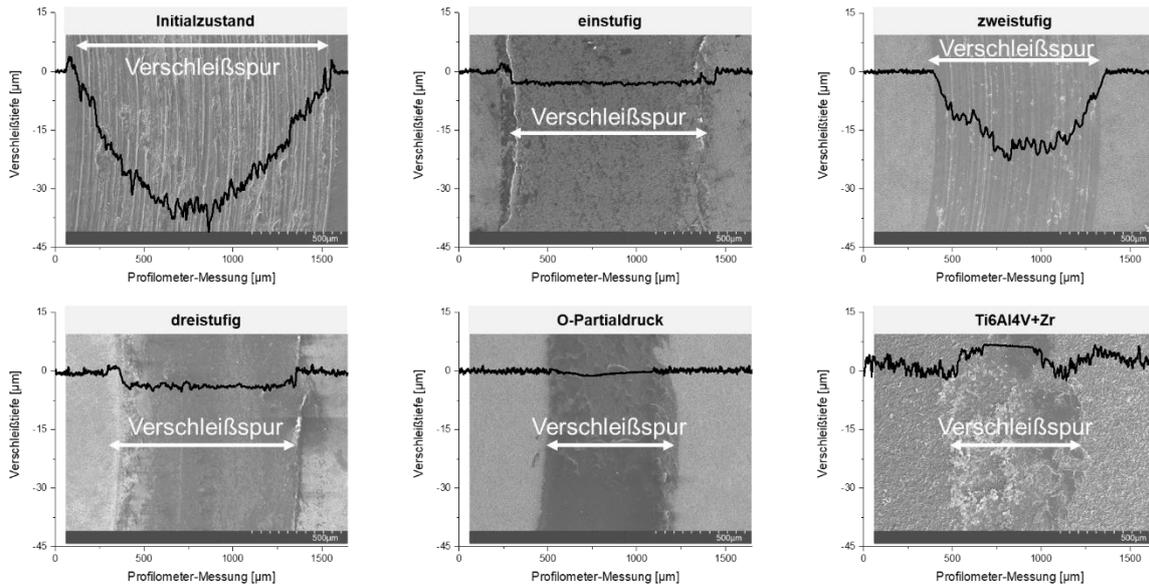


Abbildung 7: Verschleißtiefenprofile zusammen mit den Sekundärelektronenbildern der Verschleißspuren von unmodifiziertem und oberflächenmodifiziertem Ti6Al4V.

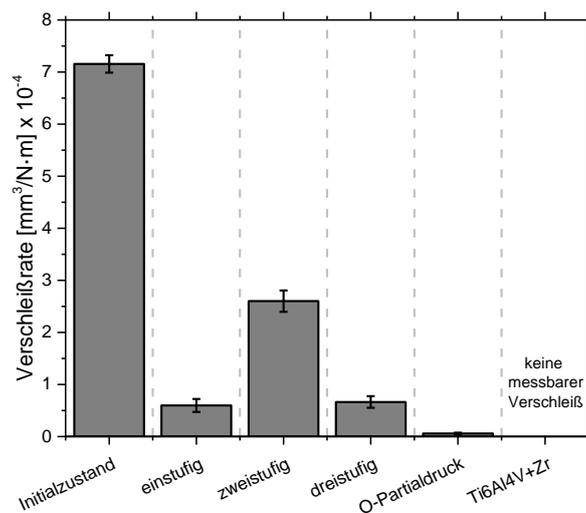


Abbildung 8: Berechnete durchschnittliche, minimale und maximale Verschleißraten von unmodifiziertem und oberflächenmodifiziertem Ti6Al4V.

3.3 Diskussion

Der Einfluss von verschiedenen Oberflächenmodifikationen auf das tribologische Verhalten von Ti6Al4V wurde verglichen. Die Oberflächenmodifikationen wurden in folgende Kategorien eingeteilt: 1) einstufiger Prozess (Oxidation), 2) zweistufiger Prozess (Oxidation + Reduktion), 3) dreistufiger Prozess (Oxidation + Reduktion + Reoxidation), 4) Oxidation bei reduziertem Sauerstoffpartialdruck und 5) Zr-Slurry-Diffusionsbeschichtung mit anschließender Oxidation zur Bildung von mit ZrO_2 angereichertem TiO_2 auf der Oberfläche. Die Verschleißtests wurden mit einem Si_3N_4 -Gegenkörper in einer Stift-auf-Scheibe-Konfiguration durchgeführt. Als Verschleißmechanismus für das unmodifizierte ("Initialzustand": geschliffenes P1200) Ti6Al4V wurde die Ablösung von Si_3N_4 -Teilchen vom Gegenkörper, die anschließende Oxidation dieser Teilchen durch tribochemische Reaktionen und die Einbindung der oxidierten Verschleißrückstände in die Substratrillen identifiziert. In der Verschleißspur von unmodifiziertem Ti6Al4V traten tiefe Pflugrillen auf, während in der Verschleißspur der zweistufig bearbeiteten Probe mit einer sauerstoffdiffusionsgehärteten metallischen Phase flache Rillen vorhanden waren. Bei den anderen oberflächenmodifizierten Proben bildeten sich Verschleißrückstände, die Si-reiche Oxide enthielten, als Triboschicht. Alle Oberflächenbehandlungen mit einem äußeren Keramikschicht führten zu schmaleren und flacheren Verschleißspuren. Bei den gewählten Testparametern wurde bei der Zr-diffusionsbeschichteten Probe kein messbarer Materialabtrag festgestellt.

Im Fall von TiZrNbHfTa konnte, anders als in der Literatur beobachtet [11, 12], gezeigt werden, dass katastrophale Oxidation bei geeigneten Oxidationsbedingungen und ultrafeinkörniger Mikrostruktur ausbleibt [13]. Dies unterstreicht die Bedeutung der Mikrostruktur bei der Betrachtung des Oxidationsverhaltens von Refraktärhochentropielegierungen [15]. Durch die einstufige Oxidation von ultrafeinkörnigem TiZrNbHfTa konnte, nach Verständnis des vorliegenden Oxidationsmechanismus, eine signifikante Härtesteigerung und damit verbesserte Verschleißbeständigkeit erreicht werden, welche jene von Ti6Al4V deutlich übertrifft. Dies ist auf die Bildung einer harten Oxiddeckschicht mit einem darunterliegenden Bereich von inneren Hf- und Zr-Oxiden zurückzuführen. Erst durch den zweistufigen Prozess kann ein zweiphasiger Bereich mit, in einer hdp-Phase, interstitiell gelöstem Sauerstoff erzielt werden [14], was sich im Vergleich zu Titanlegierungen [3, 4] anders darstellt. Der temperatur- und sauerstoffkonzentrationsabhängigen Einphasigkeit von TiZrNbHfTa kommt deshalb eine besondere Rolle zu, welche es bei der Gestaltung von Oxidationsprozessen zur Oberflächenhärtung von TiZrNbHfTa zu bedenken gilt. Dies stellt eine interessante Möglichkeit dar, neben der Ausprägung einer Oxiddeckschicht und einer sauerstoffreichen Randzone mit inneren Oxiden auch das Gefüge des Substratmaterials durch thermische Oxidationsprozesse im Hinblick auf eine Anwendung als Implantatwerkstoff zu optimieren.

3.4 Literaturverzeichnis

- [1] Lütjering, G.; Williams, J.C.; *Titanium*, Engineering materials and processes; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2007), ISBN:9783540713975.
- [2] Lin N., Xie R., Zou J., Qin J., Wang Y., Yuan S., Li D., Zhao L., Zhang L., Wang Z., Ma Y., Han P., Tian W., Liu X., Wang Z., Tang B.; *Surface damage mitigation of titanium and its alloys via thermal oxidation: A brief review*; Reviews on Advanced Materials Science 58, (2019) 132-146, doi:10.1515/rams-2019-0012.
- [3] Güleriyüz H., Atar E., Seahjani F., Çimenoğlu H.; *An overview on surface hardening of titanium alloys by diffusion of interstitial atoms*; Diffusion Foundations 4, (2015) 103-116, doi:10.4028/www.scientific.net/DF.4.103.
- [4] Dearnley P.A., Dahm K.L., Çimenoğlu H.; *The corrosion–wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V*; Wear 256, (2004) 469-479, doi:10.1016/S0043-1648(03)00557-X.
- [5] Gueye M., Ammar-Merah S., Nowak S., Decorse P., Chevillot-Biraud A., Perrière L., Couzinie J.P., Guillot I., Dirras G.; *Study of the stability under in vitro physiological conditions of surface silanized equimolar HfNbTaTiZr high-entropy alloy: A first step toward bio-implant applications*; Surface and Coatings Technology 385, (2020) 125374, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125374.
- [6] Motallebzadeh A.; *Evaluation of mechanical properties and in vitro biocompatibility of TiZrTaNbHf refractory high-entropy alloy film as an alternative coating for TiO₂ layer on NiTi alloy*; Surface and Coatings Technology 448, (2022) 128918, doi:10.1016/j.surfcoat.2022.128918.
- [7] Okamoto H.; *O-Ti (Oxygen-Titanium)*; Journal of Phase Equilibria and Diffusion 32, (2011) 473-474, doi:10.1007/s11669-011-9935-5.
- [8] Abriata J.P., Garcés J., Versaci R.; *The O–Zr (Oxygen-Zirconium) system*; Bulletin of Alloy Phase Diagrams 7, (1986) 116-124, doi:10.1007/BF02881546.
- [9] Okamoto H.; *Hf-O (Hafnium-Oxygen)*. In: Massalski, T.B.; Okamoto, H.; Subramanian, P.R. et al. (eds.): Binary alloy phase diagrams. ASM International. ASM International, Metals Park, Ohio, (1990).
- [10] Dickes D., Öztürk B., Völkl R., Galetz M.C., Glatzel U.; *Improving the adhesion of a hard oxide layer on Ti6Al4V by a three-step thermal oxidation process*; Advanced Engineering Materials (2021) p. 2100864, doi:10.1002/adem.202100864.
- [11] Chang C.-H., Titus M.S., Yeh J.-W.; *Oxidation behavior between 700 and 1300 °C of refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloys containing aluminum*; Advanced Engineering Materials 20, (2018) 1700948, doi:10.1002/adem.201700948.
- [12] Sheikh S., Bijaksana M.K., Motallebzadeh A., Shafeie S., Lozinko A., Gan L., Tsao T.-K., Klement U., Canadinc D., Murakami H., Guo S.; *Accelerated oxidation in ductile refractory high-entropy alloys*; Intermetallics 97, (2018) 58-66, doi:10.1016/j.intermet.2018.04.001.
- [13] Dickes D., Öztürk B., Baier F., Berger P., George E.P., Völkl R., Galetz M.C., Glatzel U.; *Surface hardening of TiZrNbHfTa high entropy alloy via oxidation*; Corrosion Science, (2023) 111159, doi:10.1016/j.corsci.2023.111159.
- [14] Dickes D., Zhao Y., Baier F., Öztürk B., Völkl R., Li T., Galetz M.C., Glatzel U.; *Influence of oxygen ingress on microstructure and phase formation during two-step oxidation surface hardening of TiZrNbHfTa high entropy alloy*; Applied Physics Letters 124, (2024), doi:10.1063/5.0190771.

- [15] Gorr B., Schellert S., Müller F., Christ H.-J., Kauffmann A., Heilmaier M.; *Current status of research on the oxidation behavior of refractory high entropy alloys*; Advanced Engineering Materials, (2021) 2001047, doi:10.1002/adem.202001047.

4 Veröffentlichte Projektergebnisse

4.1 Publikationen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung

Dickes, D., Öztürk, B., Völkl, R., Galetz, M.C. and Glatzel, U.; *Improving the Adhesion of a Hard Oxide Layer on Ti6Al4V by a Three-Step Thermal Oxidation Process*; Advanced Engineering Materials 24(3), (2021) 2100864, doi:10.1002/adem.202100864.

Dickes, D., Öztürk, B., Baier, F., Berger, P., George, E.P., Völkl, R., Galetz, M.C. and Glatzel, U.; *Surface hardening of TiZrNbHfTa high entropy alloy via oxidation*; Corrosion Science 217, (2023) 111159, doi:10.1016/j.corsci.2023.111159.

Dickes, D., Zhao, Y., Baier, F., Öztürk, B., Völkl, R., Li, T., Galetz, M.C. and Glatzel, U.; *Influence of oxygen ingress on microstructure and phase formation during two-step oxidation surface hardening of TiZrNbHfTa high entropy alloy*; Applied Physics Letters 124(7), (2024) 071903, doi:10.1063/5.0190771.

Öztürk, B., Mengis, L., Dickes, D., Glatzel, U. and Galetz, M.C.; *Influence of Water Vapor and Temperature on the Oxide Scale Growth and Alpha-Case Formation in Ti-6Al-4V Alloy*; Oxidation of Metals 97, (2022) 241–260, doi:10.1007/s11085-021-10088-x.

Öztürk, B., White, E.M.H., Dickes, D., Glatzel, U., Mengis, L. and Galetz, M.C.; *Improved tribological behavior of Ti-6Al-4V through a novel zirconium diffusion coating*; Surface and Coatings Technology 487, (2024) 130993, doi:10.1016/j.surfcoat.2024.130993.

Öztürk, B., Rudolphi, M., White, E.M.H., Dickes, D., Glatzel, U. and Galetz, M.C.; *Influence of Water Vapor on the Oxidation of Pure Titanium*; High Temperature Corrosion of Materials, (2024), doi:10.1007/s11085-024-10288-1.

4.2 Weitere Publikationen und öffentlich gemachte Ergebnisse

Dickes, D.; *Oxide layer and diffusion zone formation during oxidation of Ti6Al4V and TiZrNbHfTa and their influence on tribological properties*; Berichte aus der Materialwissenschaft; Shaker, Düren, (2023) ISBN:9783844092936. Dissertation.

Öztürk, B.; *Oxidation and Improvement of the Wear Behavior of Ti-6Al-4V Alloys by Surface Treatments*; Shaker, Düren, (im Herstellungsprozess). Dissertation.

Dickes D., Öztürk B.; *Thermal oxidation of TiZrNbHfTa high entropy alloy at 600 °C*; Mendeley Data (2022), doi:10.17632/4wc88th7j8.1. Veröffentlichung der Forschungsdaten

4.3 Patente (angemeldete und erteilte)

- keine -

5 Weitere Informationen zu Projekt, Qualifikationen und Ausblick

Das Projekt konnte zeitgleich am DFI und am MW begonnen werden. Dadurch wurden die im Projektantrag festgelegten ersten Arbeitspakete „Probenherstellung“ sowie „Wärmebehandlung & Reaktionskinetik“ synchron angegangen. Ein regelmäßiger Austausch konnte von Beginn an durch zweiwöchentliche Telefonbesprechungen der beteiligten Promovierenden sowie insgesamt 8 Projekttreffen sichergestellt werden, von denen das Kickoff wegen der Corona Schutzmaßnahmen nur digital stattfinden konnte. Dieser Austausch von Beginn an schaffte die Voraussetzung auch nachgelagerte Arbeitspakete wie die tribologische Charakterisierung für sämtliche zu untersuchenden Systeme im Rahmen der Projektlaufzeit zu realisieren.

Im Fall der Hochentropielegierung TiZrNbHfTa erwies sich die Realisierung der einstufigen und mehrstufigen Oxidation komplexer als erwartet, da der Oxidationsvorgang anders als bei Ti6Al4V mit einer Phasenentmischung einhergeht, welche mikrostrukturabhängig zu katastrophaler Oxidation durch Abplatzen von Oxidschichtteilen führt. Um ein Grundlegendes Verständnis des Oxidationsmechanismus von TiZrNbHfTa zu generieren und das Problem der katastrophalen Oxidation zu lösen wurde auf die ursprünglich vorgesehene „Modellierung Schichtbildung“ verzichtet und stattdessen intensiviert das Arbeitspaket „Mikrostruktur in der Randzone“ adressiert. Für eine umfassende Charakterisierung der sich bildenden Oxiddeckschicht und der darunterliegenden Sauerstoffdiffusionszone bei einstufiger Oxidation von ultrafeinkörnigem TiZrNbHfTa konnte eine ausgezeichnete Zusammenarbeit mit P. Berger, Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE (Nuclear Reaction Analysis), Y. Zhao und T. Li, Ruhr-Universität Bochum, Institut für Werkstoffe (Atom Probe Tomography) und F. Baier, Experimentalphysik, Universität Bayreuth (X-ray Photoelectron Spectroscopy), etabliert werden. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung hervorzuheben, dass sich in der Randzone nach zweistufiger Oxidation O-reiche hdp-Ausscheidungen bilden während das Bulkmaterial selbst einphasig krz ist. Dies wirft die Frage auf, unter welchen Umständen solch Sauerstoffstabilisierte hdp-Ausscheidungen auch bei von TiZrNbHfTa abgeleiteten Legierungssystemen auftreten und technisch nutzbar gemacht werden können. Diese Frage soll in einem zukünftigen Projekt geklärt werden. Auch soll die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse zu TiZrNbHfTa auf TiZrNb Legierungen erforscht werden, welche analog zu TiZrNbHfTa potentiell biokompatibel, aber kostengünstiger und dichterreduzierter sind.

Zr-Diffusion in Ti6Al4V wurde durch Slurry-Reaktionstechnik realisiert, und es wurde eine ausgeprägte Zirkoniumdiffusionszone erreicht. Die Oxidation nach der Zr-Slurry-Beschichtung führte zu einer harten O-Diffusionszone in der Zr-Diffusionszone. Obwohl keine reine ZrO₂-Schicht an der Oberfläche gebildet wurde, konnten die tribologischen Eigenschaften extrem

verbessert werden. Insgesamt zeigen alle an Ti6Al4V durchgeführten Oberflächenmodifikationen bei Raumtemperatur flachere und schmalere Verschleißspuren.

5.1 Beteiligte Promovierende:

Name	Geschlecht	Promotionsstatus	Promotionsdauer	Finanzierung
Dickes, Daniel	M	erfolgreich beendet zum Dr.-Ing. am 16.08.2023	10/2019 – 08/2023	10/2019 – 09/2022
Öztürk, Beyza	W	erfolgreich beendet zum Dr.-Ing. am 23.07.2024	10/2019 – 07/2024	10/2019 – 09/2022

5.2 Qualifikation des wissenschaftlichen Nachwuchses

Neben den unter 5.1 genannten erfolgreichen Promotionen wurde noch folgende studentische Arbeit im Rahmen des Projektes betreut:

Name	Art	Jahr	Titel
Huber, Manzke, Weiß	Teamprojektarbeit (Bachelorstudium)	2021	Untersuchung der thermischen Oxidation von Hafnium, Niob, und Tantal und deren Auswirkung auf die Oberflächeneigenschaften