

TU Braunschweig / DECHEMA e.V.
Institut für Werkstoffe / Karl-Winnacker-Institut
Name der Forschungsstelle

253 ZN
AiF-Vorhaben-Nr.

01.04.2007 bis 31.12.2009
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.04.2007 bis 31.12.2009

(Forschungsstelle 1 + 2 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema:

Untersuchungen zur Mikrostruktur-Eigenschafts-Beziehung einer neuen Automaten-Titanlegierung

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

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- ist beigefügt
 liegt bereits vor
 wird fristgerecht nachgereicht

Braunschweig, 24.03.2010

Prof. Dr. J. Rösler

Frankfurt, 26.03.2010
Ort, Datum

Dr.-Ing. W. Fürbeth
Unterschrift der Projektleiter

Zusammenfassung

Lanthanhaltige Titanlegierungen bilden bei zerspanender Bearbeitung Bröckelspäne aus, was eine schnellere Bauteilfertigung ermöglicht. Im Gegensatz zur Standardlegierung Ti 6Al 4V, welche lange, gewickelte Späne bildet, muss der Zerspanprozess nicht unterbrochen werden, um Späne aus der Prozesszone zu entfernen. Aufgrund dieser Motivation wurden die lanthanhaltigen Legierungen Ti 6Al 4V xLa ($x = 0,9, 1,5$ bzw. $2,8$) eingehend untersucht, wobei insbesondere der Zusammenhang zwischen Mikrostrukturentwicklung, mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit der neuen Lanthan-haltigen Automaten-Titanlegierungen geklärt werden sollte.

Da Lanthan in Titan bei Raumtemperatur schlecht löslich ist, bilden sich für alle thermomechanischen Zustände Mikrostrukturen aus einer ($\alpha+\beta$)-Titanmatrix und metallischen Lanthanpartikeln aus. Die Partikel haben eine Größe von ca. $3 \mu\text{m}$ und befinden sich auf den Korngrenzen. Das Gefüge der Legierungen, welches nach dem Guss martensitisch vorliegt, wandelt sich im Zuge nachfolgender thermomechanischer Behandlungen in ein Widmannstätten-Gefüge um. Die Korngrößen werden mit zunehmendem Lanthangehalt kleiner, da die Partikel in den lanthanhaltigen Legierungen die Korngrenzen stabilisieren. Wärmebehandlungen bis 1100°C führen nur geringfügig zu Kornwachstum.

Die, gegenüber der Standardlegierung, verringerten Korngrößen führen zu etwas höheren Festigkeiten im Zugversuch von etwa 940 MPa . Die Duktilität ist jedoch mit $10,5\%$ niedriger. Die Partikel sind potenzielle Risseinleitungsstellen und bei einer hohen Zahl an Partikeln (= hoher Lanthangehalt) können Risse bevorzugt entlang dieser wachsen. Diese Tatsache erklärt auch die gegenüber der Legierung Ti 6Al 4V um etwa 10% niedrigere Dauerfestigkeit im Ermüdungsversuch.

Die Korrosionseigenschaften der Legierungen wurden mit Hilfe von elektrochemischen Untersuchungsmethoden (Stromdichte-Potentialkurven, Impedanzspektroskopie) und Auslagerungsversuchen in verschiedenen Medien charakterisiert. In sehr aggressiven Medien (z. B. Schwefelsäure oder Anwesenheit von Fluorid), in denen auch die Standardlegierung stark angegriffen wird, führen die auf den Korngrenzen lokalisierten Lanthanpartikel teilweise zu kerbenförmigen Korrosionsstrukturen, die die mechanische Festigkeit stark verringern. In überwiegend chloridhaltigen Lösungen weisen die neuen Automaten-Titanlegierungen bis auf die oberflächliche Herauslösung der Lanthanpartikel vergleichbare Korrosionseigenschaften auf wie die Standardlegierung, wobei sich die Legierungen im Gusszustand und nach der thermomechanischen Behandlung ähnlich verhalten.

Die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La wurde industriell hergestellt. Aus dem dabei entstandenen Material wurden verschiedene Musterbauteile gefertigt. Im Vergleich zur Standardlegierung konnten kürzere Fertigungszeiten für die lanthanhaltige Legierung realisiert werden. Gleichzeitig wurden die Bearbeitungsparameter höher eingestellt. Es ergab sich eine sehr gute Oberflächenqualität der Bauteile.

Das Ziel des Projektes wurde erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele:

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Zusammenhang zwischen Mikrostruktur-entwicklung, mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit der neuen Lanthan-haltigen Automaten-Titanlegierungen genau zu untersuchen. Dabei sollten zunächst Legie-rungen Ti 6Al 4V xLa mit Lanthangehalten zwischen 0,9% und 2,8% untersucht werden.

Es wurde erwartet, dass Lanthan die mechanischen Eigenschaften und die Korrosions-beständigkeit beeinflusst, weil sich eine weitere Phase (die Lanthanpartikel, bzw. La_2O_3 an der Oberfläche) mit andersartigen Eigenschaften ausscheidet. Aufgrund der Partikel kann eine veränderte Rekristallisations- und Kornwachstumskinetik vorliegen, welche Einfluss auf das mechanische Verhalten und die Korrosionsbeständigkeit nimmt. Mechanische Kennwerte und das Korrosionsverhalten sollen für wichtige thermo-mechanische Zustände ermittelt und in Bezug zum jeweils vorliegenden Gefüge gesetzt werden.

Durch eine veränderte β -Transustemperatur muss eine andere thermo-mechanische Umformung im Vergleich zur lanthanfreien Standardlegierung erfolgen. Diese Parameter sollen ermittelt werden.

Durch die Untersuchungen sollten die neuen Automaten-Titanlegierungen für eine industrielle Nutzung, z.B. in der chemischen Technik, der Sanitärbranche oder der Medizintechnik, qualifiziert werden.

Ergebnisse:

Es konnten alle Untersuchungen wie geplant durchgeführt werden. Umfangreiche Gefüge-untersuchungen und zahlreiche Umformversuche führten zu einem genauen Verständnis des thermomechanischen Verhaltens der Legierungen.

Aufgrund der relativ schlechten mechanischen Eigenschaften der Legierung, die 2,8% Lanthan enthielt, insbesondere in Bezug auf das Ermüdungsverhalten, wurden vornehmlich zwei Legierungen mit geringeren Lanthangehalten (0,9% und 1,5%) untersucht. Die mechanischen Kennwerte liefern Aussagen über den Einfluss der Lanthanpartikel auf die Eigenschaften der Legierung. Es wurden für alle Kennwerte auch Messungen der Standardlegierung vorgenommen, was eine gute Vergleichbarkeit ermöglicht.

Die Korrosionseigenschaften der Legierungen wurden mit Hilfe von elektrochemischen Untersuchungsmethoden (Stromdichte-Potentialkurven, Impedanzspektroskopie) und Aus-lagerungsversuchen in verschiedenen Medien charakterisiert. Dabei wurden sowohl Legierungen im Gusszustand als auch nach der thermomechanischen Behandlung betrachtet. Um die Einflüsse der Mikrostruktur auf die Korrosionseigenschaften genauer zu untersuchen, wurde die Rasterkelvinsondentechnik zur Ermittlung lokaler Oberflächenpotentialunter-schiede eingesetzt.

Eine Herstellung unter industriellen Bedingungen konnte realisiert werden und zwei Musterbauteile wurden gefertigt.

Nachfolgend werden die einzelnen erzielten Ergebnisse ausführlich dargestellt.

Gliederung:

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	5
2	Stand der Forschung.....	7
2.1	Verbesserung der Eigenschaften.....	7
2.2	Rohstoffgewinnung.....	8
2.3	Spanende Bearbeitung.....	9
2.4	Eigene Arbeiten.....	9
2.4.1	Experimentelle Untersuchung der Spanbildung von Ti 6Al 4V.....	10
2.4.2	Legierungsentwicklung.....	11
3	Experimentelle Untersuchungen.....	15
3.1	Legierungsherstellung.....	15
3.2	Erste Lösungsglühung.....	15
3.3	Thermo-mechanische Behandlung.....	15
3.4	Zweite Lösungsglühung / Alterung.....	15
3.5	Bestimmung thermischer Kennwerte.....	16
3.6	Gefügeuntersuchung.....	16
3.7	Mechanische Eigenschaften.....	16
3.8	Zerspanungs- und Verschleißuntersuchungen.....	17
3.9	Korrosionsuntersuchungen.....	17
3.9.1	Elektrochemische Untersuchungsmethoden.....	17
(a)	Ruhepotentialmessungen.....	18
(b)	Potentiodynamische Polarisation (Stromdichte-Potentialkurven).....	18
(c)	Impedanzspektroskopie.....	18
3.9.2	Auslagerungsversuche.....	18
3.9.3	Rasterkelvinsondenkraftmikroskopie (SKPFM).....	19
4	Ergebnisse und Diskussion.....	21
4.1	Bestimmung thermischer Kennwerte.....	21
4.2	Gefügeuntersuchungen.....	22
4.2.1	Gegossene Legierungen.....	22
4.2.2	Thermo-mechanisch behandelte Legierungen.....	23
(a)	Umformung im Stauchversuch.....	23
(b)	Umformung mittels Rundhämmern.....	27
4.3	Umwandlungskinetik.....	29
4.4	Bestimmung mechanischer Kennwerte.....	31
4.4.1	Fließkurven.....	31
4.4.2	Statische Festigkeit bei Raumtemperatur.....	31
4.4.3	Zugversuche bei erhöhten Temperaturen.....	33
4.4.4	Kerbschlagzähigkeit.....	35
4.4.5	Ermüdungsfestigkeit.....	36

4.4.6	Zerspanungs- und Verschleißuntersuchungen	38
4.5	Herstellung von Musterbauteilen	40
4.5.1	Herstellung	40
4.5.1.1	Kupplungsstück für Zahnarztbohrer.....	40
4.5.1.2	Ventilstück	41
4.5.2	Rauigkeitsmessungen	42
4.5.3	Beurteilung der Spanformen und des Schneidenschleißes.....	43
4.6	Korrosionsuntersuchungen.....	45
4.6.1	Elektrochemische Untersuchungen	45
4.6.1.1	Ruhepotentialmessungen.....	45
4.6.1.2	Potentiodynamische Polarisation	46
(a)	Gegossene Legierungen	46
(b)	Gestauchte Legierungen.....	50
(c)	Vergleich gegossene und gestauchte Legierungen.....	53
4.6.1.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	54
(a)	Gegossene Legierungen	54
(b)	Gestauchte Legierungen.....	57
(c)	Vergleich gegossene und gestauchte Legierungen.....	59
4.6.2	Auslagerungsversuche.....	62
4.6.2.1	Gegossene Legierungen	62
4.6.2.2	Gestauchte Legierungen.....	68
4.6.2.3	Vergleich gegossene und gestauchte Legierungen.....	71
4.6.2.4	Auslagerung von LCF-Proben	73
4.6.2.5	Auslagerung von Musterbauteilen	75
4.6.3	Rasterkelvinsondenkraftmikroskopie (SKPFM)	77
5	Zusammenfassung.....	82
	Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt	85
	Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)	85
6	Literaturverzeichnis.....	86
7	Liste der Veröffentlichungen	90

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Für den Einsatz von Titanwerkstoffen in technischen Anwendungen sind in der Regel verschiedene Faktoren maßgeblich. Die guten mechanischen Eigenschaften des Titans in Kombination mit einer geringen Dichte, einer sehr guten Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität führen dort zum Einsatz von Titanwerkstoffen, wo sich Stähle oder Aluminiumwerkstoffe nicht eignen, wie zum Beispiel in hoch belasteten Bauteilen der Luft- und Raumfahrttechnik [1], im Hochleistungsmotorenbau, im Anlagenbau für die chemische Industrie [2] und in der Medizintechnik [3]. Der Verwendung von Titanwerkstoffen in der Großserienfertigung stehen die hohen Rohstoffkosten, bedingt durch die aufwändige Erzaufbereitung und die schlechte Bearbeitbarkeit entgegen [4].

In vielen Bereichen, in denen Aluminiumlegierungen an ihre Festigkeitsgrenze stoßen und deshalb substituiert werden müssen, sind Titanlegierungen überdimensioniert [5]. Entsprechend wären geringfügig geminderte mechanische Eigenschaften eines Titanwerkstoffs akzeptabel, wenn sich die Fertigungszeiten und -kosten, die mit der Titanbearbeitung verbunden sind, deutlich reduzieren ließen. Selbst bei leicht verminderter Festigkeit wären spanbare Titanwerkstoffe sämtlichen Aluminiumlegierungen weiterhin überlegen und stellen damit in Hinblick auf eine gewichtsoptimierte Konstruktion eine Alternative dar, um Leichtbaukonzepte bei sehr guten mechanischen Eigenschaften unter Verwendung metallischer Werkstoffe zu realisieren.

In Anwendungen, in denen die chemische Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien eine entscheidende Rolle spielt, kommt den mechanischen Eigenschaften meist eine untergeordnete Bedeutung zu. Die Klasse der leicht spanbaren Titanlegierungen könnte vermutlich unter diesen Einsatzbedingungen besonders geeignet sein und die Fertigungskosten stark senken.

Ein Großteil der Titanforschung beschäftigt sich dennoch mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, also mit einer Optimierung des Werkstoffs für die klassischen Einsatzgebiete der Titanwerkstoffe [3]. Ein weiterer Schwerpunkt wird auf die mögliche Verwendung von Titanlegierungen bei Temperaturen oberhalb von 540 °C gelegt. Insbesondere das Problem der Oberflächenoxidation und der Sauerstoffaufnahme beschränken den Hochtemperatureinsatz von Titan bisher [2].

Am Institut für Werkstoffe der Technischen Universität Braunschweig wird bewusst ein anderes Ziel verfolgt: Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Spanen metallischer Werkstoffe mit hohen Geschwindigkeiten" wurden Titanlegierungen mit verbesserter spanender Bearbeitbarkeit unter Einsatz von Lanthan sowie dem temporären Legierungselement Wasserstoff entwickelt. Über 40 Anfragen aus verschiedenen Industriebranchen nach der Veröffentlichung der Entwicklungen in der Tagespresse zeigten, dass der Bedarf an einer spanbaren Titanlegierung in Deutschland groß ist. Um das Fernziel einer breiten industriellen Nutzung, insbesondere im chemischen Apparatebau erreichen zu können, ist es jedoch erforderlich, das Verhalten dieser neuen Legierungen bei thermomechanischer Bearbeitung

und mechanischer Beanspruchung wie auch das Korrosionsverhalten genau zu verstehen, was bisher nicht der Fall ist.

Die Aufgabe des Forschungsprojektes ist es daher, den Zusammenhang zwischen Mikrostrukturentwicklung, mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit der neuen Lanthanhaltigen Automaten-Titanlegierungen genau zu untersuchen. Dabei soll sich zunächst auf Ti 6Al 4V La mit Lanthangehalten zwischen 0,9% und 2,8% konzentriert werden. Zu erwarten ist, dass Lanthan die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit nicht nur beeinflusst, weil sich eine weitere Phase (die Lanthanpartikel, bzw. La_2O_3 an der Oberfläche) mit andersartigen Eigenschaften ausscheidet. Zudem können weitere Gefügeveränderungen auftreten, z.B. indem die Ausscheidungsteilchen Rekristallisation und Kornwachstum bei der Warmumformung behindern und das zusätzliche Legierungselement zu einer veränderten β -Transustemperatur führt, die Einfluss auf das mechanische Verhalten und die Korrosionsbeständigkeit nehmen. Durch die Untersuchungen sollen die neuen Automaten-Titanlegierungen für eine industrielle Nutzung, z.B. in der chemischen Technik, der Sanitärbranche oder der Medizintechnik, qualifiziert werden.

2 Stand der Forschung

Obwohl Titanlegierungen bereits seit Ende der 40er Jahre in der Luft- und Raumfahrttechnik eingeführt sind, werden sie auf Grund der hohen Rohstoff- und Bearbeitungskosten weiterhin nur dann eingesetzt, wenn kein kostengünstigerer Werkstoff zur Verfügung steht [6]. In der Vergangenheit wurden bereits viele Anstrengungen unternommen, um die mechanischen Eigenschaften zu erhöhen, die Temperatureinsatzgrenze von derzeit etwa 540 °C zu höheren Temperaturen zu verschieben, sowie die Biokompatibilität oder das Korrosionsverhalten zu verbessern. Aus diesen Forschungsarbeiten resultierten viele neue Titanlegierungen, so dass zurzeit etwa 40 verschiedene Titanwerkstoffe zur Verfügung stehen. Hauptsächlich wird jedoch weiterhin die Legierung Ti 6Al 4V eingesetzt, die bereits in den 50er Jahren entwickelt wurde. Die Titanrohstoffgewinnung erfolgt nach dem 1939 entwickelten Krollverfahren. An der Zielsetzung aktueller Entwicklungen hat sich seit den 80er Jahren nur wenig verändert [7]. Weiterhin steht die Verbesserung der Eigenschaften von Titanwerkstoffen im Vordergrund. Die meisten Forschungsarbeiten stammen aus den USA, Westeuropa und Japan [8]. Zunehmend etabliert sich die Titanforschung aber auch in Osteuropa und China [9]. Nachfolgend wird der Stand der Technik, der einen engeren Bezug zu dem bearbeiteten Projekt hat, beispielhaft anhand verschiedener Forschungsvorhaben beschrieben und diskutiert.

2.1 Verbesserung der Eigenschaften

Eine Möglichkeit zur Herstellung hochfester Titanwerkstoffe besteht in der Ausscheidungshärtung von β - und near- β -Legierungen. Mantani et al. [10] von der Kanagawa-Universität in Osaka, Japan entwickelten für den near- β -Experimentalwerkstoff Ti Mo8 verschiedene Wärmebehandlungen, die zur Bildung von orthorhombischen Martensitnadeln führten, wodurch Festigkeiten bis zu 1250 MPa erreicht wurden. Dieses Ergebnis soll zukünftig auf verschiedene molybdänhaltige Titanlegierungen übertragen werden. Fanning vom amerikanischen Titanhersteller Timet und Boyer von der Firma Boeing beschäftigen sich ebenfalls mit der Herstellung hochfester near- β -Titanlegierungen zum Einsatz für Flugzeugrahmenteile. Aus ihrer aktuellen Forschungsarbeit resultiert die hochfeste Titanlegierung Ti V10 Al2 Fe3, die eine Dehngrenze von etwa 1200 MPa bei einer Bruchdehnung von 6% aufweist [11]. Zusätzlich wurde der hochfeste Titanbasiswerkstoff Ti Al5 Mo5 V5 Cr3 entwickelt, der eine ähnliche Festigkeit von 1280 MPa bei einer Bruchdehnung von etwa 7% besitzt. Auch hier wird die Festigkeit durch eine Ausscheidungshärtung erreicht. Die unvermeidbare Reduktion der Bruchdehnung ist für den geplanten Einsatz in der Luftfahrt unproblematisch. β - und near- β -Legierungen eignen sich auf Grund der hohen Affinität zu Sauerstoff jedoch nicht für den Einsatz bei hohen Temperaturen in normaler Atmosphäre. Die Ausscheidungshärtung lässt sich nicht auf α -, near- α -, und α - β -Legierungen anwenden, so dass sich durch die hier beschriebenen Modifikationen keine Hochtemperaturtitanlegierung herstellen lässt.

Zur Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit und einer Erhöhung der Kriechbeständigkeit von near- α -Titanlegierungen wurde am Institute of Aeronautical Materials in Peking, China, durch Li und Liu Neodym eingesetzt [12]. Erforscht wurde die Legierung Ti Al₆ Sn_{4,5} Zr₄ Mo_{0,5} Nb_{0,7} Si_{0,35} C_{0,06}, der 1% Neodym zulegiert wurde. Durch fein verteilte Nd-Sn-O-Ausscheidungen ließ sich die Kriechlebensdauer bei Temperaturen von 650°C um etwa 30% erhöhen. Zusätzlich ließ sich die Festigkeit bei Raumtemperatur auf etwa 1140 MPa steigern.

Die Oxidationsbeständigkeit ist für die Erweiterung des Einsatzes von Titanwerkstoffen oberhalb 540°C sehr problematisch. Ab etwa 550°C setzt neben einer Oxidation der Oberfläche, gefolgt von einem Abplatzen der Oxidschicht, auch eine Aufhärtung des Gefüges durch Einlagerung von Sauerstoff ein. α -Titan kann bei diesen Temperaturen bis etwa 20% Sauerstoff lösen. Um die Oxidationsbeständigkeit zu steigern, wurde am Institute of Chemical Technology in Prag, Tschechien, Silizium als Legierungselement eingesetzt. Erste Versuche an den Experimentallegierungen Ti Si₂ und Ti Si₈ bei Temperaturen von 850°C ergaben viel versprechende Ergebnisse [13].

Für zahlreiche Anwendungen wird in der Technik Reintitan in verschiedenen Reinheitsgraden verwendet. In Deutschland stehen für die unterschiedlichen Kundenanforderungen mittlerweile bei der Firma Deutsche Titan GmbH etwa fünfzehn verschiedene Reintitansorten zur Verfügung. Die im Vergleich zu Titanlegierungen bereits geringe Festigkeit nimmt mit steigender Temperatur weiter ab, so dass Reintitan nur bis etwa 100°C eingesetzt werden kann. Eine neue Legierung auf Basis des Reintitans, Ti Al_{1,5}, besitzt gegenüber dem Ausgangswerkstoff eine verbesserte Warmfestigkeit bis etwa 300°C [14].

2.2 Rohstoffgewinnung

Eine britische Entwicklung an der University of Cambridge aus dem Jahr 2000 führte zu einer erheblichen Verbesserung der Titanrohstoffgewinnung. Der EDO- oder FFC-Cambridge-Prozess ermöglicht die direkte Reduktion von Titandioxid zu Titan, indem eine gepresste Elektrode aus Titandioxid leitend mit einer Kohlenstoffelektrode in einem Schmelzbad aus Kalziumchlorid verbunden wird. Durch diese direkte Reduktion des Titanoxids lassen sich die Kosten zur Herstellung von Titanschwamm deutlich reduzieren [15]. Das Verfahren wurde patentiert, getestet und im Jahr 2002 an die Firmen Timet und QinetiQ lizenziert [16]. Sobald sich nach diesem Verfahren größere Mengen herstellen lassen und sich der EDO-Prozess in der Industrie etabliert, ist damit zu rechnen, dass der teure Kroll-Prozess zur Titangewinnung aus dem Jahr 1939 zunehmend ersetzt wird. Sinkende Rohstoffkosten werden dazu führen, dass Titanlegierungen in Branchen eingesetzt werden, in denen dies aus Kostengründen bisher nicht wirtschaftlich vertretbar war.

Zusätzlich wird die Firma Timet im Laufe dieses Jahres in den USA eine neue Anlage zur Herstellung von Titanschwamm in Betrieb nehmen, so dass sich die momentan angespannte Lage auf dem Titanmarkt etwas entspannen wird.

2.3 Spanende Bearbeitung

Zur Verbesserung der spanenden Bearbeitung sind bisher nur wenige Forschungsarbeiten durchgeführt worden. Die Firma Daido Steel aus Japan verwendet die Sulfide seltener Erden (SEM_3S_4), um einen kurz brechenden Span zu erzielen [17]. Die Legierungen befinden sich jedoch noch im Versuchsstadium. Bisher wurden keine abschließenden Ergebnisse veröffentlicht. Kosaka et al. vom Timet Henderson Technical Laboratory beschäftigen sich ebenfalls mit der Entwicklung von Legierungen mit einer erleichterten spanenden Bearbeitung [18]. Mit Molybdän und Eisen werden zwei β -stabilisierende Legierungselemente verwendet, die zu einer Verbesserung der spanenden Bearbeitung führen, jedoch mit einer Festigkeitseinbuße verbunden sind und zusätzlich zu einer empfindlichen Verschiebung des α - β -Phasengleichgewichts der modifizierten Legierungen führen.

Die Problematik der schweren spanenden Bearbeitbarkeit von Titanwerkstoffen ist also bisher nicht hinreichend erforscht oder behoben. Dies kommt auch in einer Empfehlung der Firma Titanium Industries Inc., einem amerikanischen Titanhersteller, zum Ausdruck, der den Stand der Technik bezüglich der spanenden Bearbeitung von Titanwerkstoffen wie folgt zusammenfasst:

- Verwendung einer Schnittgeschwindigkeit, die etwa 20% der Schnittgeschwindigkeit entspricht, die für die Stahlbearbeitung eingesetzt wird.
- Wahl eines gleichmäßigen Vorschubs des Werkzeugs.
- Auswechseln des Schneidwerkzeugs bei erstem Anzeichen von Werkzeugverschleiß, da dann mit einem raschen Versagen des Werkzeugs gerechnet werden muss.
- Einsatz von Kühl- und Schmiermitteln.

Ähnliche Empfehlungen gibt auch ThyssenKrupp Titanium auf der Firmen-Homepage.

2.4 Eigene Arbeiten

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Spanen metallischer Werkstoffe mit hohen Geschwindigkeiten" wurde am Institut für Werkstoffe das Projekt "Hochgeschwindigkeitsbearbeitung von Titan- und Nickel-Basis-Legierungen – Werkstoffkundliche Aspekte" (RO2102/1-6) bearbeitet. Das Projekt sollte die fundamentalen Vorgänge bei der spanenden Hochgeschwindigkeitsbearbeitung der Legierungen Ti 6Al 4V und Inconel IN718 aufklären. Hierzu wurden verschiedene Finite-Element-Modelle entwickelt, von denen eines schließlich verwendet wurde, um einen Großteil der Simulationen durchzuführen und den Prozess der Spanbildung zu analysieren. Zusätzlich wurde die Zerspanung experimentell in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der TU Braunschweig untersucht. Späne und Schnellstopp-Spanproben wurden lichtoptisch, raster-elektronenmikroskopisch und transmissionselektronenmikroskopisch analysiert. Letztendlich ließ sich die Spanbildung durch die Synthese beider Untersuchungsmethoden vollständig erklären [19], [20]. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurden zwei Ansätze abgeleitet, um die Zerspanbarkeit von Titanwerkstoffen durch gezielte Modifikation der chemischen

Zusammensetzung zu verbessern. Dabei kamen Wasserstoff als temporäres bzw. Lanthan als permanentes Legierungselement zum Einsatz [21]. Aufgrund der konservativen Werkstoffauswahl insbesondere in Unternehmen der Luft- und Raumfahrttechnik, ist in absehbarer Zeit nicht damit zu rechnen, dass sich das Wasserstoffverfahren industriell umsetzen lassen wird. Die Lanthanhaltige Variante stieß jedoch auf großes Interesse.

2.4.1 Experimentelle Untersuchung der Spanbildung von Ti 6Al 4V

Die Arbeiten des Instituts für Werkstoffe konzentrierten sich auf die metallographischen Untersuchungen der Späne, die Analyse von Schnellstopp-Spanproben sowie auf die unten beschriebene Legierungsentwicklung.

Metallographische Untersuchungen an Spänen. Metallographische Untersuchungen des Werkstoffs Ti 6Al 4V wurden an Spänen durchgeführt, die in Hochgeschwindigkeitsexperimenten im Geschwindigkeitsbereich zwischen 5 m/s und 100 m/s mit Spanungsdicken zwischen 20 μm und 100 μm erzeugt wurden. Die Analyse erfolgte auf drei verschiedenen Wegen: Zweidimensional im Querschliff, dreidimensional durch schichtweises Abtragen der Späne ähnlich der Computertomographie sowie durch Analyse im Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Dazu wurden ausgewählte Späne präpariert, um entstehende Scherbänder und die verschiedenen Bereiche in den Spänen zu charakterisieren.

Für den Werkstoff Ti 6Al 4V entstehen unter allen in diesem Projekt verwendeten Schnittbedingungen Segmentspäne. Weder eine Variation der Schnitt- und Geometrieparameter noch das Einstellen verschiedener Gefügestände führte zur Bildung von Fließspänen.

Es ließen sich verschiedene geometrische Beziehungen zwischen der Spandicke, der Schnittgeschwindigkeit, den Werkzeugparametern und der Segmentgeometrie ableiten. Die Segmentgeometrie hängt jedoch nicht von der Mikrostruktur des Gefüges ab. Zusätzlich ergab die dreidimensionale Analyse, dass die Segmentgeometrie in Spanbreitenrichtung konstant verläuft. Lediglich an den Spanrändern und bei sehr geringen Spanungsdicken treten in der dritten Dimension Veränderungen auf. Die Ergebnisse der Spanuntersuchungen an der Titanlegierung sind detailliert in verschiedenen Veröffentlichungen zusammengestellt [20], [22], [23] Um zu belegen, dass sich das Verhalten der Titanlegierung unter Anderem auf die hexagonale Elementarzelle mit der geringen Anzahl möglicher Gleitsysteme zurückführen lässt, wurden vergleichende Studien an Magnesiumwerkstoffen und Zink, die ebenfalls eine hexagonale Elementarzelle besitzen, durchgeführt. Auch hier entstanden in allen durchgeführten Experimenten Segmentspäne.

Untersuchung der Segmentbildung an Schnellstopp-Spanproben. Um die zeitliche Entwicklung der Scherbandbildung zu untersuchen, wurden Schnellstopp-Spanproben verwendet, die zunächst lichtoptisch untersucht wurden. Anschließend wurden ausgewählte Proben für eine TEM-Analyse präpariert. Zu welchem Zeitpunkt der Segmentbildung der Schnitt unterbrochen wird, lässt sich während eines Experimentes nicht beeinflussen, so dass das Stadium der Scherbandbildung also nicht vorab festgelegt werden kann. Aus diesem

Grund wurden mehr als 40 Schnellstopp-Spanexperimente mit gleichen Schnittbedingungen unternommen und die Proben lichtoptisch analysiert, um so Spanwurzeln für eine Mikrostrukturanalyse im TEM auszuwählen. Mithilfe dieser Analysen ließ sich ein möglicher Ablauf der Scherbandbildung ableiten [20].

Aus den Detailuntersuchungen an verschiedenen Schnellstopp-Spanproben ließen sich zwei zentrale Ergebnisse ableiten:

Die Scherbandbildung wird vermutlich durch einen Verformungsprozess getragen, da sich in den verschiedenen Bildungsstadien weder eine Rissbildung noch Reib- oder Schmelzstrukturen beobachten ließen. Makroskopisch gerissene Scherzonen müssten also nach dem Beginn der eigentlichen Scherverformung aufgeklappt sein.

In der Endphase der Scherbandbildung tritt eine Auflösung der α - β -Kornstruktur ein, da sich in einem voll ausgebildeten Scherband keine β -Phasenanteile mehr nachweisen lassen. Eine martensitische Umwandlung im Scherband ist dennoch praktisch auszuschließen.

Die Analyseergebnisse sind in [24] und [25] detailliert beschrieben.

2.4.2 Legierungsentwicklung

Aus den Ergebnissen der experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurden in der zweiten Hälfte des Forschungsprojekts zwei Legierungsmodifikationen entwickelt, die eine verbesserte Zerspanbarkeit bewirken. Wie bereits oben erwähnt, kommt dabei Lanthan als Legierungselement zum Einsatz [21], [25], [26].

Bisher wurden umfangreiche Untersuchungen zur spanenden Bearbeitung der modifizierten Titanwerkstoffe durchgeführt, erste mechanische Kennwerte im Zugversuch bestimmt und erste Analysen zum Verhalten in verschiedenen korrosiven Medien (u. a. Salzwasser, Essigsäure und Königswasser) durchgeführt. Insbesondere die Voruntersuchungen zum Verhalten in korrosiven Medien waren vielversprechend.

Modifikation durch Lanthan. Titan und Lanthan weisen eine geringe Löslichkeit im festen Zustand auf. Reaktionen unter Bildung intermetallischer Verbindungen treten im Titan-Lanthan-Zweistoffsystem nicht auf, sind aber bei höherkomponentigen Legierungssystemen denkbar. Als Ausgangsmaterialien zur Legierungsherstellung wurden die handelsübliche Titanlegierung Ti 6Al 4V ELI und Lanthan (Reinheit 99,9%, mechanisch von Oberflächen-deckschichten und Oxiden befreit) in Blockform verwendet. Die Legierungen wurden im Plasma-Lichtbogenofen erschmolzen und in eine wassergekühlte Kupferkokille vergossen. Das Gefüge einer entsprechenden Legierung besteht nach dem Abgießen also aus einer martensitischen α' -Titanmatrix mit auf den Korngrenzen ausgeschiedenen Partikeln, die einen hohen Lanthangehalt aufweisen (nachgewiesen durch eine REM-EDX-Analyse). Der Werkstoff wurde anschließend bei einer Temperatur von 750°C durch Strangpressen umgeformt und schließlich bei 940°C unter Schutzgas wärmebehandelt. So ergibt sich dann ein extrem feinkörniges Duplexgefüge.

Ob es sich bei den Partikeln um Lanthan oder Lanthanoxid (La_2O_3) handelt, das durch innere Oxidation beim Erschmelzen, bzw. durch nachfolgende Wärmebehandlungen entstanden ist (wie beispielsweise in [27] beschrieben), lässt sich durch oberflächennahe Analysemethoden, wie zum Beispiel EDX-Analysen oder Röntgenbeugungsmessungen mit konventioneller Cu-K_α -Strahlung, nur schwer klären, da metallische Partikel mit Oberflächenkontakt unvermeidlich oxidieren. Die Entstehung von Lanthanoxid könnte zu einer unerwünschten Versprödung des Materials führen.

Aus diesem Grund wurden etwa 1000 Röntgenbeugungsexperimente unter Verwendung hochenergetischer Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,161 \text{ \AA}$, Messzeit 30 Sekunden) am HASYLAB in Hamburg durchgeführt, bei denen Probendicken von 7 mm in Transmission untersucht werden konnten. Obwohl eine vollständige quantitative Auswertung bisher noch nicht erfolgte, zeigte sich, dass es sich bei der ausgeschiedenen Phase im Wesentlichen um metallisches Lanthan (sowohl in der hexagonalen als auch in der kubischen Phase) handelt, Lanthanoxid ließ sich nicht nachweisen, mit einer Versprödung des Materials ist also nicht zu rechnen. Bei der Legierungsherstellung, wie sie am Institut für Werkstoffe durchgeführt wird, wird also, wenn überhaupt, nur ein sehr geringer Teil des Lanthans oxidiert, obwohl der Sauerstoffgehalt von 0,13% rechnerisch für die Umwandlung von 0,67% Lanthan zu La_2O_3 ausreicht (alle Angaben in Gewichtsprozent).

Bei der Zerspanung der lanthanhaltigen Legierung bildete sich in Abhängigkeit des Lanthangehalts ein kurz brechender Span aus, wenn ein Mindestgehalt von 0,9% Lanthan im Titanwerkstoff nicht unterschritten wird (Abb. 1). Dieses für die spanende Fertigung besonders vorteilhafte Verhalten kann einerseits damit erklärt werden, dass es wegen der vergleichsweise geringen Schmelztemperatur des Lanthans ($T_m = 918^\circ\text{C}$) zu einer starken Erweichung, gegebenenfalls sogar zum Aufschmelzen der Lanthanpartikel im Scherband kommt. Der Zusammenhalt der Späne wäre dann im Scherband deutlich vermindert, so dass die Segmente auseinander fallen können. Ebenfalls denkbar ist, dass die zähigkeitsmindernde Wirkung der seltenen Erdmetalle einen Beitrag leistet [28]. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass das höherschmelzende Yttrium (Legierung Ti 6Al 4V Y0,8) nicht zur Bildung von Bröckelspänen führt, obwohl es die Duktilität ebenfalls verringern sollte. Dies legt nahe, dass dem ersten Aspekt eine besondere Bedeutung zukommt.

Zusätzlich zeigten die Zerspanungsuntersuchungen eine Abnahme der Schnittkraft um etwa 20% sowie erheblich verminderten Werkzeugverschleiß. Möglicherweise spielt in diesem Zusammenhang neben dem geringen Fließwiderstand auch die Schmierwirkung der erweichten Lanthanpartikel eine Rolle. Schließlich verbessert sich die Oberflächengüte beim Außenlängsdrehen um etwa 15% im Vergleich zur Standardlegierung Ti 6Al 4V. Da diese bei der Zerspanung beobachteten Effekte mit denjenigen in Automatenstählen vergleichbar sind, erscheint die Bezeichnung der durch Lanthan modifizierten Titanwerkstoffe als *Automaten-Titanlegierungen* gerechtfertigt.

Die mechanischen Eigenschaften der durch Zugabe von Lanthan modifizierten Legierungen, die bisher im statischen Zugversuch ermittelt wurden, sind erwartungsgemäß etwas schlechter im Vergleich zu den Standardwerkstoffen. Je nach Lanthangehalt liegt der Unterschied in der Dehngrenze zwischen 7% und 20%. Kennwerte unter zyklischer Belastung wurden bisher noch nicht ermittelt. Es ist aber zu erwarten, dass abgeminderte statische Festigkeitswerte und Gefügeheterogenitäten (hier: Lanthanpartikel) ebenfalls die Ermüdungsfestigkeit reduzieren werden. Je nach Anwendungsfall muss der Lanthangehalt entsprechend so eingestellt werden, dass die gegenläufigen Anforderungen hinsichtlich Zerspanbarkeit und mechanischer Eigenschaften bestmöglich erfüllt werden.

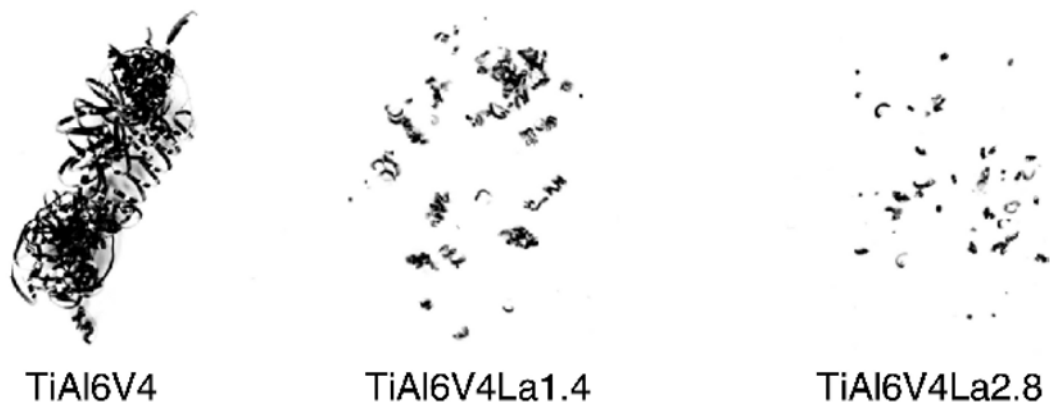


Abb. 1: Die Länge der Späne sinkt mit steigendem Lanthangehalt im Gefüge.

In diesem Zusammenhang sei nochmals betont, dass leistungsgetriebene Anwendungen, wie sie in der Luft- und Raumfahrttechnik häufig anzutreffen sind, nicht die Domäne der Automaten-Titanlegierungen ist. Anwendungen im nicht sicherheitskritischen Bereich, wie zum Beispiel Sitzhalterungen, sind jedoch denkbar. Interessante Anwendungsfelder ergeben sich dagegen beispielsweise dort, wo Aluminiumlegierungen den mechanischen und thermischen Beanspruchungen nicht mehr standhalten. So werden Turboladerverdichterräder für Großdieselmotoren heute zum Teil aus Titanlegierungen gefertigt, weil die mechanischen Lasten bei Spitzentemperaturen um 200°C von den Aluminiumlegierungen nicht mehr ertragen werden können. Dagegen werden die mechanischen Kennwerte der Titanlegierungen bei dieser Anwendung nicht ausgereizt. Da diese Bauteile auf Grund hoher aerodynamischer Anforderungen spanend gefertigt werden, sind die Bearbeitungskosten aber enorm hoch. Eine weniger feste, aber besser bearbeitbare Titanlegierung wäre hier von hohem Nutzen [Quelle: Dr. K.-H. Rohne, ABB Turbosystems, persönliche Mitteilung].

Weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich in der chemischen Industrie ¹, der Lebensmittelindustrie und der Medizintechnik (z.B. für chirurgische Geräte), da hier die

¹ Laut [M. Holz, European Titanium Market – A Focus on Today and Tomorrow, www.deuschtitan.de] betrug der europaweite Titanumsatz im Jahr 2004 allein in der chemischen Industrie 1400 Tonnen.

ausgezeichneten Korrosionseigenschaften und die Biokompatibilität im Vordergrund des Interesses stehen. Um die Korrosionsbeständigkeit zu überprüfen, wurden Schüttelversuche in Anlehnung an DIN 38414 S4 mit 1,5%iger NaCl-, 50%-iger CH₃COOH-Lösung sowie mit kochendem Königswasser und nachgestellter Analyse der Eluate durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 für die Elemente Titan, Aluminium, Vanadium und Lanthan zusammengestellt. Es zeigte sich, dass die Korrosionsbeständigkeit der lanthanhaltigen Legierung nur geringfügig schlechter ist als diejenige der Standardlegierung.

Tab. 1: Eluat-Analysen mittels ICP-OES, alle Angaben in ppm, BG: Bestimmungsgrenze

Werkstoff	TiAl6V4			TiAl6V4La0,9			
	Ti	Al	V	Ti	Al	V	La
NaCl (1,5%ig)	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	1,5
CH ₃ COOH (50%ig)	7,9	1,3	0,5	7,9	1,5	0,5	5,5
Aqua Regia (120 °C)	332	22,3	16,3	536	39,2	27,6	20,7

Bisher wurden die neuen Automaten-Titanlegierungen insbesondere hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Zerspanung untersucht. Dagegen ist die Mikrostrukturentwicklung in Abhängigkeit der thermomechanischen Prozessführung und das daraus resultierende mechanische sowie Korrosionsverhalten noch weitgehend ungeklärt. Bis auf wenige Zugversuche bei Raumtemperatur und einige Stauchversuche zwischen 900°C und 1050°C zur Beurteilung des Umformverhaltens² liegen noch keine mechanischen Kennwerte vor. Auch die Ausscheidungskinetik des Lanthans, dessen Wechselwirkung mit anderen Legierungsbestandteilen und die daraus resultierende Rückwirkung auf die Mikrostrukturentwicklung ist nur in Ansätzen untersucht. Vor einer industriellen Einführung des Automatentitans ist die Kenntnis dieser Effekte jedoch unabdingbar. Daher sollte im Rahmen dieses Vorhabens eine genaue Untersuchung der Mikrostruktur-Eigenschaftsbeziehungen der neuen Automatentitanlegierungen erfolgen. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen im Einzelnen dargestellt.

² Das Umformen des Werkstoffs Ti 6Al 4V 0,9La verlief insbesondere bei 1050°C unproblematisch; Umformgrade von $\phi=0,9$ wurden erreicht (gerätebedingter Abbruch des Versuchs) und führten nicht zu Rissbildung oder Werkstoffversagen; die Fließspannung lag bei etwa 40MPa.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Legierungsherstellung

Die Ausgangsmaterialien für den Schmelzprozess im Lichtbogenofen sind die Standardlegierung Ti 6Al 4V und Lanthan. In einer evakuierten, mit Argon gefluteten Kammer wird ein Lichtbogen gezündet, welcher die Ausgangsmaterialien in einem wassergekühlten Tiegel aufschmilzt. Das tiegelseitige Material wird dabei so stark gekühlt, dass es fest bleibt. Wenn alle Rohstoffe aufgeschmolzen sind, erstarrt die Schmelze im Tiegel und wird mehrmals gedreht und umgeschmolzen, um eine homogene Legierung zu erhalten. Die Schmelze wird abschließend in eine zylindrische Kupferkokille mit einem Durchmesser von 13 mm gegossen (PB-CHM-Technik).

Zusätzlich zum Institutsmaterial wurde bei der Firma *GfE Metalle und Materialien GmbH* die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La hergestellt. Dafür wurde Titanschwamm und eine Vorlegierung aus Aluminium, Vanadium und Lanthan zu Elektroden verpresst. Diese wurden im VAR-Prozess zweimal umgeschmolzen und die Ingots anschließend zu Stangenmaterial umgeformt.

3.2 Erste Lösungsglühung

Nach dem Gießen wurde bei 1050°C für eine Stunde eine Wärmebehandlung durchgeführt, um das Gussgefüge in ein homogeneres Zeilengefüge umzuwandeln. Die Abkühlung erfolgte an ruhender Luft.

3.3 Thermo-mechanische Behandlung

Um die Umformung unter quasi-statischen Bedingungen zu untersuchen, wurden Stauchversuche an einer servo-hydraulischen Prüfmaschine der Firma Schenck (100kN) durchgeführt. Zylindrische Proben ($d = 11$ mm) wurden aus den Gussstangen mit einer Anfangshöhe $h_0 = 18$ mm hergestellt und auf eine Endhöhe $h_E = 7$ mm gestaucht. Dies entspricht einem Umformgrad von 0,94.

Weitere gegossenen Stangen ($l = 80$ mm, $d = 13$ mm) wurden in der institutseigenen Rundhämmeranlage der Firma HCH-Müller bei 950, 975 bzw. 1020°C umgeformt (dynamische Umformung). Die Proben wurden mit einem Trennmittel und Zirkonoxid überzogen, um die Umformung zu erleichtern und die Probenqualität zu verbessern. Die Dickenabnahme betrug je Rundhämmertritt 1 mm bis zu einem Enddurchmesser von 10 mm. Der Gesamtumformgrad beläuft sich auf 0,26.

3.4 Zweite Lösungsglühung / Alterung

Nach der Umformung erfolgt eine Lösungsglühung für 30-60 Minuten bei 940°C (etwas unterhalb der β -Transus-Temperatur im Zweiphasengebiet). Dabei kommt es zu einer Rekristallisation des Gefüges.

Eine weitere Wärmebehandlung für 6 Stunden bei 575°C soll zeigen, ob sich im Zuge einer Alterung des Materials intermetallische Phasen (z.B. Ti_3Al) ausscheiden.

Nach diesen zweiten Wärmebehandlungen wurden die Proben für die mechanischen Versuche aus den Stangen gefertigt.

3.5 Bestimmung thermischer Kennwerte

Die Ermittlung der β -Transus-Temperatur, der Umwandelungsenthalpie sowie der Wärmekapazität der Legierungen wurden mit einem Differenzkalorimeter der Firma Netzsch (DSC 404) durchgeführt. Eine zu messende und eine Vergleichsprobe (hier: Saphirstandard) werden unter Verwendung einer konstanten Heizrate von 10 K/min auf 1200°C erwärmt und wieder abgekühlt. Die Temperaturen an der Probe sowie an einem leeren Referenztiegel werden lokal gemessen (Thermoelemente), aufgezeichnet und die entsprechenden Widerstände voneinander abgezogen. Die Differenz ist also gleich Null, wenn im Werkstoff keine Reaktionen, wie beispielsweise Änderungen im Aggregatzustand, chemische Reaktionen oder Phasenumwandlungen auftreten. Anderenfalls ergibt sich ein Peak.

Wird der Wärmestrom in mW/mg über der Temperatur dargestellt, so ergibt sich für Titanwerkstoffe ein Umwandlungspeak für die α -zu- β -Phasenumwandlung. So können die Aufheiz- und die Abkühlkurve für die Festlegung der β -Transus-Temperatur ausgewertet werden.

Es wurden für jede Probe zwei Messungen durchgeführt, da sich bei der ersten Messung relaxierende Gefügeinhomogenitäten und Spannungsdifferenzen verfälschend auf die thermischen Kennwerte auswirken können.

Als Tiegelmateriale kam mit Yttriumoxid beschichtetes Aluminiumoxid zum Einsatz. Yttriumoxid besitzt eine gute Wärmeleitfähigkeit und ist auch bei hohen Temperaturen sehr stabil, daher kommt es während der Messung nicht zu einer unerwünschten Oxidation des Titans [28].

3.6 Gefügeuntersuchung

Die Charakterisierung der eingestellten Gefüge erfolgte zunächst mit Hilfe der optischen Mikroskopie (Zeiss Axio Imager.Z1m, Leica DMRM und DMLA, Olympus PMG3, sowie WILD M3Z Stereolupe und Leica MZ6 Stereomikroskop).

Neben der optischen Mikroskopie wurde auch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt (Leo 1550 und Philips XL40 jeweils mit EDX-Detektor). Sie ermöglicht deutlich höhere Vergrößerungen und durch Detektion der Rückstreuungselektronen ist eine Phasenanalyse möglich.

3.7 Mechanische Eigenschaften

Die Proben für die mechanischen Versuche wurden aus den Rundhämmerproben mittels Drehen, Schleifen, Polieren und Gewindeschneiden hergestellt. Die Zugversuche fanden an einer spindelgetriebenen Universalprüfmaschine der Firma Zwick (100kN) statt. Vor dem zerstörenden Zugversuch wurden Feindehnungsmessungen zur Bestimmung des E-Moduls durchgeführt.

Ermüdungsversuche und Fließkurvenbestimmungen (i.e. thermo-mechanische Umformung im Stauchversuch) wurden an einer servo-hydraulischen Prüfmaschine der Firma Schenck durchgeführt.

Für die Kerbschlagversuche stand ein Prüfgerät der Firma Zwick zur Verfügung. Für die Kleinproben-Geometrie ($l = 44 \text{ mm}$, $b = 6 \text{ mm}$, $h = 6 \text{ mm}$) wurde der Fallhammer mit der Hammerfinne $150 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ ausgestattet. Die Abkühlung der Proben auf bis zu -80 °C erfolgte in einem Eiswasser- oder Methanolbad. Von der Entnahme der Probe bis zum Auslösen des Pendelschlaghammers vergingen maximal 5 s.

3.8 Zerspanungs- und Verschleißuntersuchungen

Es wurden Proben ($d = 25 \text{ mm}$, $l = 200 \text{ mm}$) aus den industriell hergestellten Materialien Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0,9La in Außenlängsdrehversuchen mit einer CNC-Drehmaschine zerspannt. Anfänglich wurden folgende Schnittparameter verwendet: $v_c = 40 \text{ m/min}$, $a_p = 0,5 \text{ mm}$, $f = 0,1 \text{ mm/U}$. Da kaum Verschleiß auftrat wurden die Parameter verschärft: $v_c = 80 \text{ m/min}$, $a_p = 0,5 \text{ mm}$, $f = 0,3 \text{ mm/U}$. Als Schneidmaterial kamen mit Titannitrid beschichtete Hartmetall-Schneidplatten (CNMA 120408 TK 2000 von SECO) zum Einsatz. Es wurde, wie industriell üblich, ein Kühlmittel eingesetzt.

Werkstück, Späne und Werkzeug wurden lichtoptisch und elektronenmikroskopisch untersucht, sowie Rauigkeitsuntersuchungen unterzogen.

Je 6 Musterbauteile wurden aus den Legierungen Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0,9La hergestellt. Es wurden die Rauigkeiten der Bauteiloberflächen auf der geschlichteten Längsseite und der Seite, an welcher der Abstich stattgefunden hat, gemessen. Die Schneiden wurden elektronenoptisch untersucht. Die Späne, welche beim Schrappen unter dem Einsatz verschiedener Schnittparameter entstanden, wurden am Lichtmikroskop untersucht.

3.9 Korrosionsuntersuchungen

3.9.1 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Für die elektrochemischen Messungen wurde ein Standard-3-Elektroden-Aufbau verwendet. Dabei diente die zu untersuchende Probe als Arbeitselektrode. Als Gegenelektrode wurde Platin verwendet und als Referenzelektroden standen gesättigte Kalomel- oder Quecksilbersulfatelektroden zur Verfügung. Alle gemessenen Potentiale wurden für die Darstellung auf Werte gegen die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet.

Um für alle Proben vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurde die Probenoberfläche vor der Messung mit nassem SiC-Papier (800 grid) angeschliffen und mit destilliertem Wasser, Ethanol und Aceton gereinigt.

Die Untersuchungen erfolgten in verschiedenen Elektrolytsystemen/Medien, die verschiedene Anwendungsbereiche von Titanlegierungen widerspiegeln. Im Einzelnen wurden

- 1,5%ige NaCl-Lösung
- 10%ige CaCl_2 -Lösung

- künstlicher Speichel nach Fusajama [30] in der Zusammensetzung:

0,4 g NaCl + 0,4 g KCl + 0,795 g CaCl₂·2H₂O + 0,69 g NaH₂PO₄·H₂O +
0,005 g Na₂S + 1 g Harnstoff in 1000 ml (ohne und mit 0,1% NaF)

- und 0,25 molare Schwefelsäure

verwendet.

(a) Ruhepotentialmessungen

Für die Ruhepotentialmessungen stand ein EG&G 263 A Potentiostat zur Verfügung. Die Aufzeichnung der Potentialwerte erfolgte über 24 h, wobei alle 2 Minuten ein Messpunkt aufgenommen wurde.

(b) Potentiodynamische Polarisation (Stromdichte-Potentialkurven)

Die Aufnahme der Stromdichte-Potentialkurven erfolgte mit dem Potentiostaten Zahner IM6 in einem Potentialbereich von -0,5 V relativ zum Ruhepotential bis 2,5 V gemessen gegen die Quecksilbersulfat-Referenzelektrode. Die Scanrate betrug 1 mV/s.

(c) Impedanzspektroskopie

Als weitere elektrochemische Untersuchungsmethode wurde die Impedanz-Spektroskopie herangezogen [31]. In der Impedanzspektroskopie legt man an ein zu untersuchendes, elektrochemisches System (in diesem Fall die Legierungsprobe) eine Wechselspannung an, deren Frequenz variiert wird, und ermittelt den frequenzabhängigen Wechselstromwiderstand (die Impedanz) des Systems. Da die Impedanzspektroskopie eine sehr empfindliche Technik ist, erlaubt sie die Erfassung sehr geringer Änderungen des elektrochemischen Systems an der fest/flüssig Phasengrenze. Sie kann somit zur Untersuchung der Passivfilmbildung und der Korrosionsreaktionen an der Oberfläche der Legierungen eingesetzt werden.

Für die Impedanzmessungen wurde der gleiche Aufbau verwendet wie für die potentiodynamischen Polarisationsmessungen. Die Messungen in den verschiedenen Elektrolyt-systemen erfolgten in einem Frequenzbereich von 10⁵ bis 10⁻² Hz mit einer Amplitude von 10 mV um das Ruhepotential.

3.9.2 Auslagerungsversuche

Mit jeweils gleichartigen Proben der gegossenen und umgeformten (gestauchten) Titanlegierungen wurden statische Auslagerungsversuche durchgeführt. Die Auslagerung erfolgte für 11 Tage bei Raumtemperatur. Die an der Oberfläche frisch angeschliffenen Proben wurden in jeweils 90 g der Medien in einem verschlossenen Kunststoffgefäß ausgelagert. Als Auslagerungsmedien wurden die bereits oben beschriebenen Lösungen verwendet. Die Untersuchung des korrosiven Angriffs der unterschiedlichen Medien erfolgte über Masseverlustmessungen sowie mikroskopische Untersuchungen.

Um den Einfluss der Korrosion auf die mechanischen Eigenschaften der Legierungen zu untersuchen, wurden sog. LCF-Proben (s. Kap. 4.4.5) vor dem Ermüdungsversuch in den verschiedenen Medien ausgelagert. Dabei wurde darauf geachtet, dass nur die eigentliche

Messstrecke der Korrosionslösung ausgesetzt war. Die Gewinde und die übrigen Bauteiloberflächen wurden durch Ablackieren vor dem Angriff geschützt. Die Auslagerung erfolgte in den oben beschriebenen Lösungen. Die Proben wurden für 14 Tage in jeweils 50 g der Medien in ein verschlossenes Kunststoffgefäß gegeben. Die Veränderungen durch den Korrosionsangriff wurden photographisch dokumentiert. Nach Entfernen des Lackes wurden die Proben gereinigt und anschließend dem Ermüdungsversuch unterzogen.

Für die Auslagerungsversuche der Musterbauteile wurde im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der Titanlegierungen in der Meerestechnik (z. B. Spezialschiffbau) künstliches Meerwasser nach ASTM D1141 - 90 [32] verwendet. Das künstliche Meerwasser enthält folgende Salze (pro l): 24,53 g NaCl, 5,20 g MgCl₂, 4,09 g Na₂SO₄, 1,16 g CaCl₂, 0,695 g KCl, 0,201 g NaHCO₃, 0,101 g KBr, 0,027 g H₃BO₃, 0,025 g SrCl₂ und 0,003 g NaF. Der pH-Wert wurde kurz vor der Auslagerung unter Verwendung von 0,1 N NaOH auf einen pH-Wert von 8,2 eingestellt.

Die Auslagerungsdauer betrug 21 Tage. Die Untersuchung des korrosiven Angriffs erfolgte über Masseverlustmessungen sowie optische Betrachtung und REM-Untersuchungen.

3.9.3 Rasterkelvinsondenkraftmikroskopie (SKPFM)

Zur Messung von Voltapentialdifferenzen wird die Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) eingesetzt. Die Technik weist Analogien zur Rasterkelvinsonde auf, jedoch ist die Ortsauflösung durch die Verwendung eines AFM-Gerätes wesentlich höher [33]. Die SKPFM-Methode stellt eine Erweiterung der Messmöglichkeiten mit dem AFM dar, wobei im sog. Interleave-Modus gearbeitet wird. Dies bedeutet, dass in einem Scan die Topographie der Probe vermessen wird, während im darauffolgenden Scan, der an der gleichen Position stattfindet, eine weitere Größe wie z. B. die Elektrische Kraft (EFM) vermessen werden kann. Wenn es nötig ist, eine Größe im Nichtkontaktmodus zu messen, dann wird der sogenannte Liftmode eingesetzt. In einem ersten Scan wird die Probe topographisch mittels Tapping-Mode vermessen. Anschließend wird der Cantilever um einen festen Betrag nach oben gefahren (z. B. 100 nm) und anhand der aufgezeichneten Höhenlinie wieder über die Probe gerastert. Dadurch wird für den zweiten Scan ein konstanter Abstand zwischen Spitze und Probe erreicht [34], [35]. Weitere Grundlagen zur Methode werden in Kapitel 4.6.3 vor der Diskussion der Ergebnisse dargestellt.

Für die rasterkraftmikroskopischen Messungen von Voltapentialunterschieden wurde ein Multimode V der Firma Veeco verwendet. Als Messspitzen wurden dabei MESP-Tips (Veeco, Co/Cr-beschichtete Sb-dotierte Si-Spitzen) verwendet. Diese Spitzen besitzen Resonanzfrequenzen bei 60 – 100 kHz. Die zu untersuchenden Proben der Titanlegierungen wurden jeweils bis auf 1 µm poliert und anschließend erst 3 min in ultrareinem Wasser, dann 3 min in Aceton p. A. und anschließend 3 min in Methanol p. A. im Ultraschallbad gereinigt und danach sofort mit Druckluft trockengeblasen.

Da SKPFM eine relativ neue Methode darstellt, war es zuerst nötig, Probemessungen an Musterproben zu machen, um die optimalen Parametereinstellungen für SKPFM-Messungen

zu finden. Die wichtigsten Parameter sind die Wechselspannung U_{AC} im Lift-Mode (unter Interleave Controls auch als Drive Amplitude bezeichnet), die Phasenverschiebung zum Lock-in-Verstärker (Lock-in-Phase), der Abstand der Spitze zum Cantilever (tip-scan height) sowie die maximale Scangeschwindigkeit der Spitze (tip velocity). Folgende Parameter-einstellungen wurden für die untersuchten Legierungen verwendet:

Tip velocity $\leq 20 \mu\text{m/s}$

Scan height = 100 nm

Drive amplitude (U_{AC}) = 3000 mV

Lock-in-Phase = -54° .

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung thermischer Kennwerte

Mit Hilfe der Kalorimetrie wurden die β -Transus-Temperatur, das Umwandlungsverhalten und die Wärmekapazität der zwei lanthanhaltigen Titanlegierungen (0,9 und 1,5% Lanthan) und der Standardlegierung untersucht [36].

Die β -Transus-Temperatur und das Umwandlungsmaximum liegen mit steigendem Lanthan-gehalt bei höheren Temperaturen. Lanthan ist ein α -Stabilisator, welcher das α -Phasengebiet zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Umwandlungsenthalpie verringert sich mit steigendem Lanthangehalt.

Tab. 2: Übersicht über die kalorimetrischen Daten der Standardlegierung und der lanthanhaltigen Legierungen. Die Werte wurden aus den Abkühlkurven ermittelt.

	Ti 6Al 4V	Ti 6Al 4V 0,9La	Ti 6Al 4V 1,5La
β -Transus-Temperatur [°C]	943 ± 7	954 ± 2	962 ± 4
Umwandlungsmaximum [°C]	886 ± 2	913 ± 2	921 ± 2
Umwandlungsenthalpie [J·g ⁻¹]	32 ± 4	28 ± 3	25 ± 1

Die Wärmekapazität wurde im Temperaturbereich von 40°C bis 1150°C untersucht. Nach einem anfänglich konstanten Bereich nimmt die Wärmekapazität mit steigender Temperatur bis zur Phasenumwandlung zu und danach wieder ab. Die Werte für die Wärmekapazität der lanthanhaltigen Legierungen liegen im Allgemeinen unterhalb denen der Standardlegierung.

Tab. 3: Übersicht über die Wärmekapazität der Standardlegierung und der lanthanhaltigen Legierungen bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Wärmekapazität c_p [J/gK]		
	Ti 6Al 4V	Ti 6Al 4V 0,9La	Ti 6Al 4V 1,5La
150	0,55	0,59	0,57
350	0,55	0,57	0,53
550	0,56	0,58	0,51
650	0,74	0,71	0,56
750	0,83	0,75	0,57
850	0,97	0,85	0,60
950	1,35	1,23	0,84
1050	0,84	0,69	0,41

Eine Umwandlung des Lanthans oder ein Aufschmelzen der Partikel ließ sich mittels Kalorimetrie auch bei hohem Lanthangehalt nicht nachweisen. Das Aufschmelzen der Lanthanpartikel fällt in denselben Temperaturbereich wie die Phasenumwandlung der Legierung, weshalb die Änderung des Aggregatzustandes nicht beobachtet werden kann.

4.2 Gefügeuntersuchungen

4.2.1 Gegossene Legierungen

Durch das Abschrecken beim Ausgießen in die Kupferformen stellt sich bei allen Legierungen ein martensitisches Gefüge ein. Da Lanthan nur eine geringe Löslichkeit in Titan besitzt, bilden sich Ausscheidungen in Form von Lanthanpartikeln aus (Abb. 2).

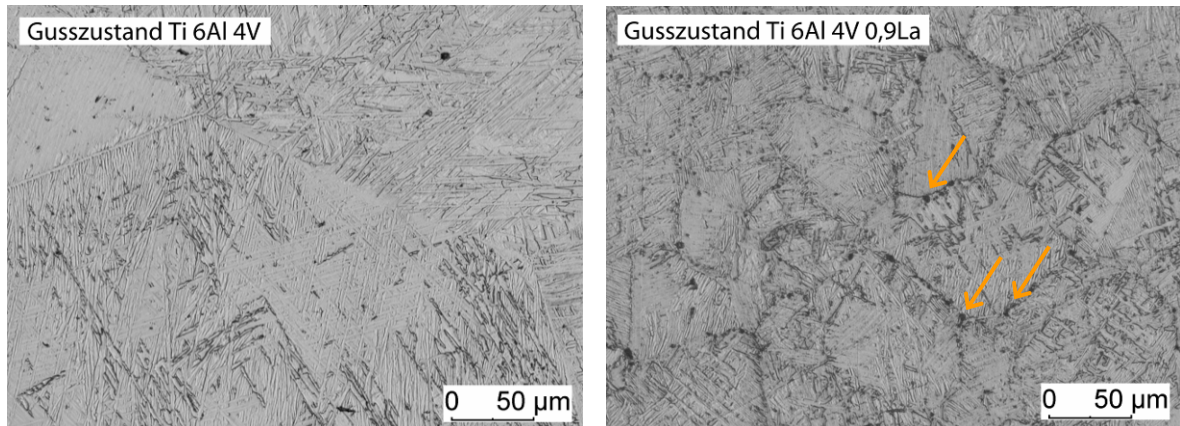


Abb. 2: Martensitisches Gefüge der Titanlegierungen im Gusszustand. Die Partikel auf den Korngrenzen (rechts) sind deutlich zu erkennen.

Die Größe der Partikel liegt im Mittel bei etwa 1 µm, bei höherem Lanthangehalt sind die Partikel tendenziell etwas größer. Auffälliger ist jedoch eine Verringerung des Abstandes zwischen den Lanthanteilchen, d.h. die Anzahl der Partikel steigt mit zunehmendem Lanthangehalt [37]. Die Partikelgröße unterliegt einer Streuung: Es bilden sich viele Partikel mit einem Durchmesser unter 1 µm, es existieren aber auch einige Teilchen mit Durchmessern von mehreren Mikrometern. Wenige sehr große Partikel haben einen Durchmesser von ca. 10 µm.

Die Legierung mit 2,8% Lanthan zeigt bandförmige Ausscheidungen (Abb. 3), welche zu schlechteren mechanischen Eigenschaften führen.

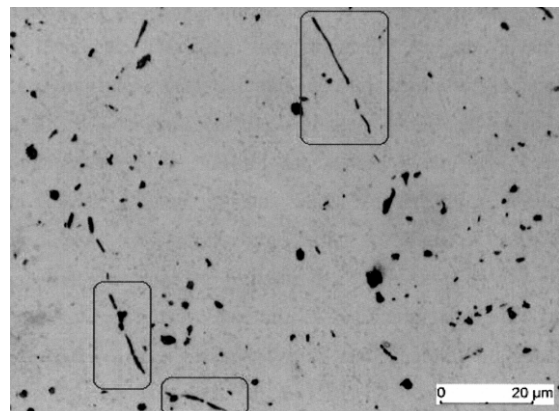


Abb. 3: Bandförmige Lanthanausscheidungen (in den markierten Bereichen) für Lanthanhalte von 2,8%

Während die Korngröße in der Standardlegierung bei ca. 480 µm liegt, führt der Zusatz des Lanthans in den Legierungen zur Ausbildung wesentlich feinerer Gefüge (Abb. 4) [39]. Für einen Lanthananteil von 0,9% liegt die durchschnittliche Korngröße bei 100 µm. Steigt der Lanthangehalt an, so sinkt die Korngröße weiter ab.

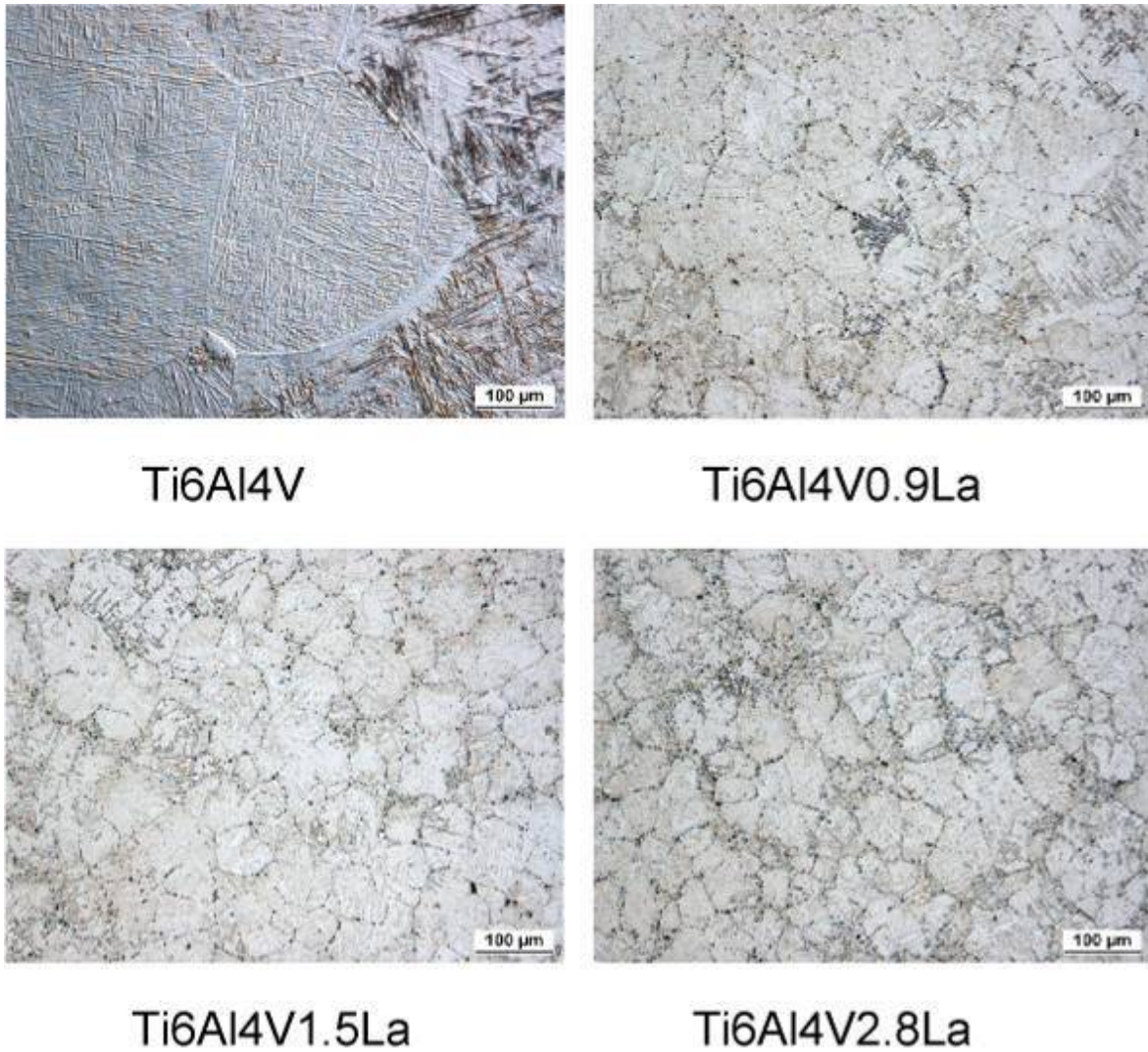


Abb. 4: Mikroskopische Aufnahmen des geätzten Gefüges gegossener Titanlegierungen.

4.2.2 Thermo-mechanisch behandelte Legierungen

(a) Umformung im Stauchversuch

Nach der Umformung im Stauchversuch liegt für alle untersuchten Legierungen ein Widmannstätten-Gefüge vor. Mit steigender Umformtemperatur erhöht sich der Anteil an primärer α -Phase auf den Korngrenzen (Abb. 5, Abb. 6 und Abb. 7).

Die Unterschiede in der Korngröße zwischen der Standardlegierung und den lanthanhaltigen Legierungen bleiben analog zum Gusszustand erhalten.

Die Größe der Lanthanpartikel bleibt gleich, sie verbleiben beim Umformen und auch bei anschließenden Wärmebehandlungen auf den Korngrenzen.

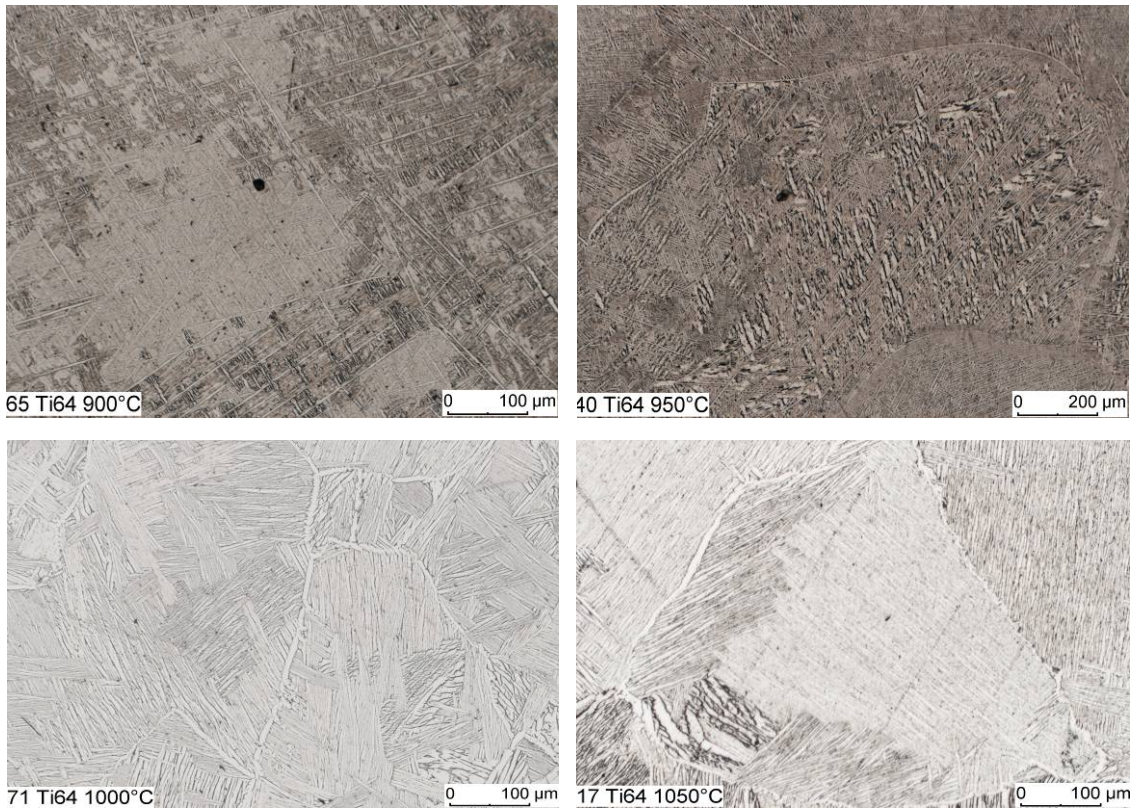


Abb. 5: Gefüge der Standardlegierung Ti 6Al 4V nach der Umformung im Stauchversuch bei 900 bis 1050°C. (unterschiedliche Vergrößerungen)

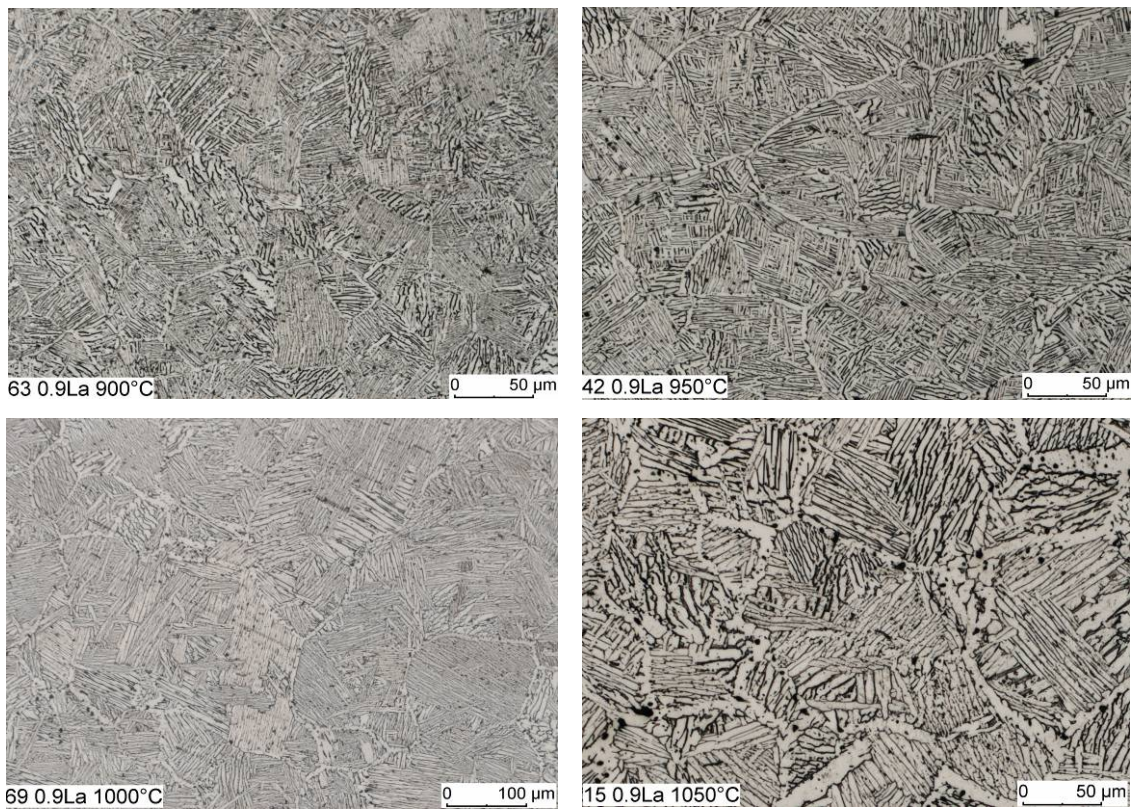


Abb. 6: Gefüge der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La nach der Umformung im Stauchversuch bei 900 bis 1050°C. (unterschiedliche Vergrößerungen)

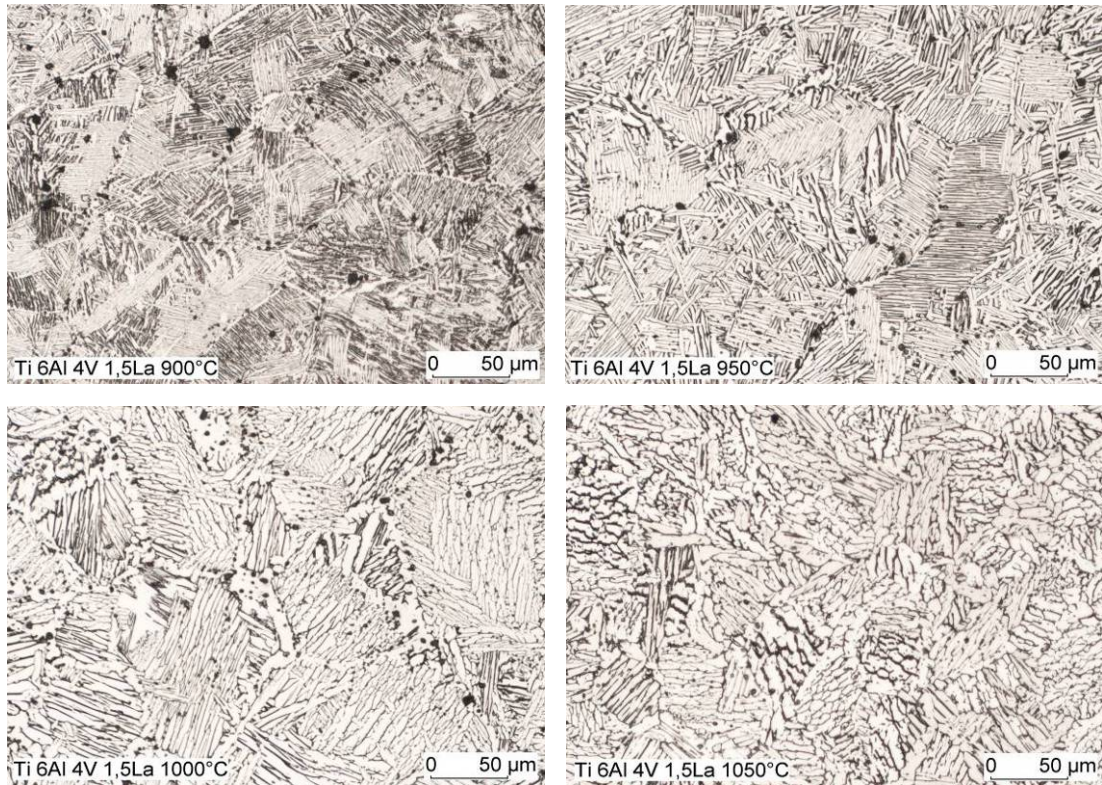


Abb. 7: Gefüge der Legierung Ti 6Al 4V 1,5La nach der Umformung im Stauchversuch bei 900 bis 1050°C.

Erfolgt nach der Umformung eine 30-minütige Lösungsglühbehandlung bei 940°C, so findet eine Umwandlung in Richtung einer duplexartigen Struktur statt (Abb. 8 und Abb. 9). Eine vollständige Umwandlung wird durch die Anwesenheit der Lanthanpartikel verhindert.

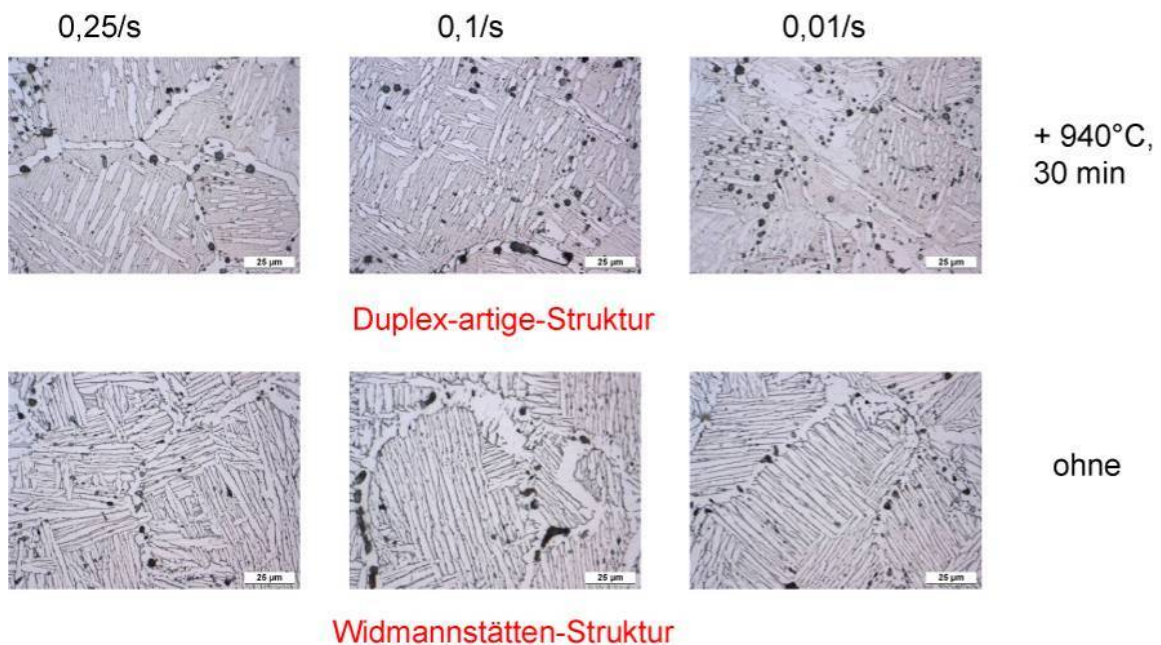


Abb. 8: Gefüge der Legierung Ti 6Al 4V 2,8La nach der Umformung bei 1050°C mit verschiedenen Umformgeschwindigkeiten mit und ohne Wärmenachbehandlung bei 940°C.

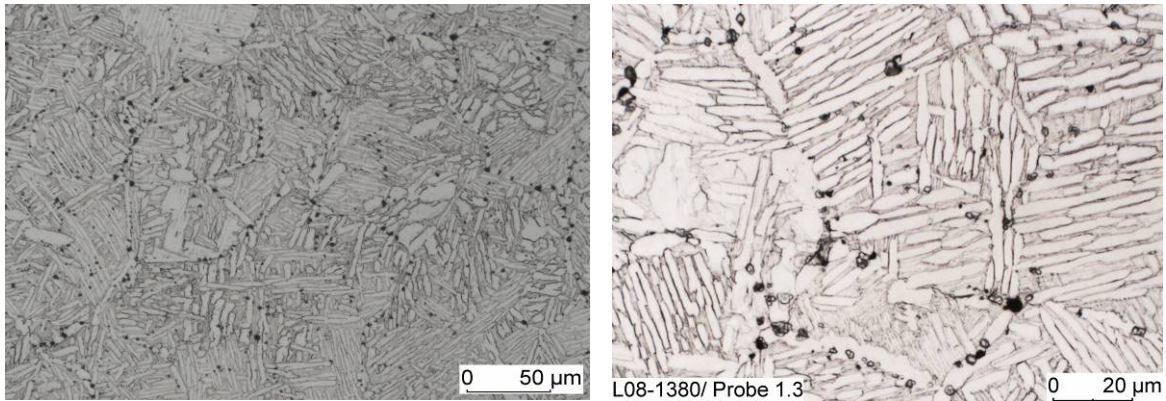


Abb. 9: Gefüge der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La (links) und Ti 6Al 4V 1,5La (rechts) nach der Umformung im Stauchversuch bei 950°C mit Wärmebehandlung bei 940°C.

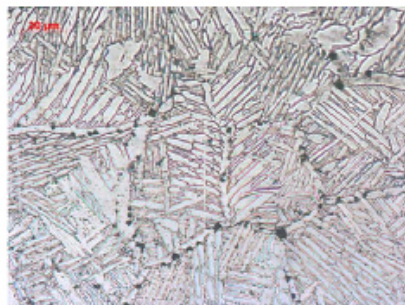
Der Einfluss der Wärmenachbehandlungen auf das Gefüge wurde an zwei verschiedenen Behandlungen untersucht. Für den Fall der niedrigen Umformtemperatur von 900°C ist das Gefüge der Legierung mit 0,9% Lanthan in Abb. 10 dargestellt.

Die verschiedenen Wärmenachbehandlungen haben deutlich unterschiedliche Gefüge zur Folge. Im Randbereich der Probe, welche bei 940°C gegläht wurde, stellt sich ein globulares, rekristallisiertes Gefüge ein, während im Zentrum die lamellare Struktur erhalten bleibt. Die 6-stündige Wärmebehandlung bei 575°C hat keine intermetallischen Phasen hervorgebracht. Es hat keine Rekristallisation, sondern nur eine geringfügige Vergrößerung der Lamellen stattgefunden.

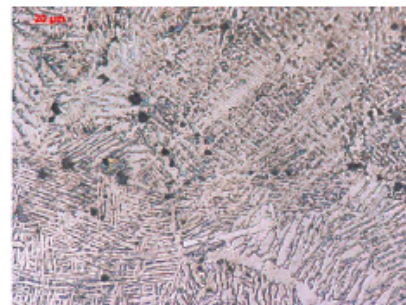
Für die Standardlegierung sehen die Gefüge ähnlich aus.

Wärmenachbehandlung: 940 °C, 30 min

Wärmenachbehandlung: 575 °C, 6 h



Zentrum



Rand

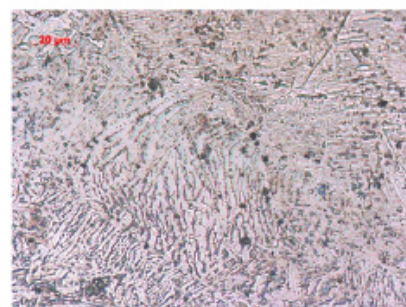


Abb. 10: Gefüge einer bei 900°C mit 0,1/s umgeformten Ti 6Al 4V 0,9La Legierung

Für Proben, die bei 1050°C – also deutlich oberhalb der β -Transustemperatur – umgeformt wurden, ist der Einfluss der Umformgeschwindigkeit auf das Gefüge und die Korrosionseigenschaften (Abschnitt 4.6.1.2(b)) untersucht worden. Diese Gefügeuntersuchungen erfolgten an Proben der Legierung Ti 6Al 4V 2,8La. Bei hohen Umformgeschwindigkeiten bildeten sich in den Randbereichen der Proben Risse aus (Abb. 11) und es lag eine inhomogene Kornverteilung vor. Bei hohen Umformgeschwindigkeiten sind die einzelnen Körner stärker verzerrt.

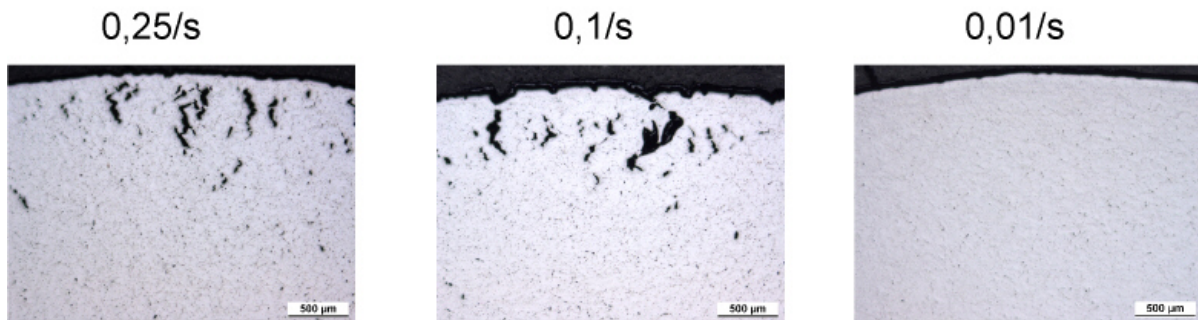


Abb. 11: Randbereich der bei 1050°C umgeformten Ti 6Al 4V 2,8La Proben (ungeätzt).

Durch die thermo-mechanischen Behandlungen bis zu einer Temperatur von 1100°C wurde die Korngröße nur geringfügig beeinflusst. Die Standardlegierung zeigt oberhalb der β -Transustemperatur starkes Kornwachstum. Dagegen ändern sich die Korngröße der lanthanhaltigen Legierungen sowie die Größe und Anordnung der Lanthanpartikel nicht. Erst oberhalb 1100°C vergrößerten die lanthanhaltigen Legierungen, jedoch geringfügiger als die Standardlegierung. Die Lanthanpartikel verbleiben auf den ehemaligen Korngrenzen und finden sich somit im Korninneren wieder (Abb. 12).

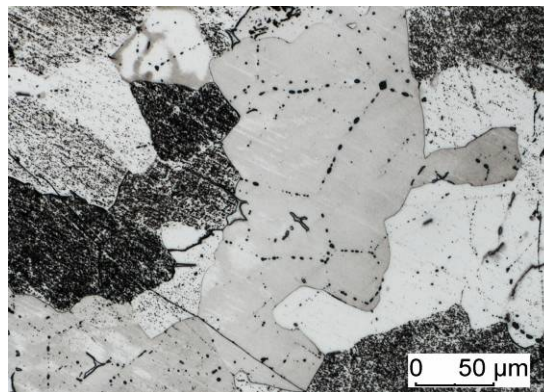


Abb. 12: Wärmebehandelte Probe der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La bei 1300°C.

(b) Umformung mittels Rundhämmern

Bei der Umformung der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La bei 950°C lagen Inseln nicht martensitisch umgewandelter α -Phase vor. Bei höherer Vorwärm- bzw. Umformtemperatur (975°C / 1020°C) war das Gefüge fast vollständig martensitisch umgewandelt (

Abb. 13). Die Korngröße ist für die höhere Umformtemperatur etwas größer.

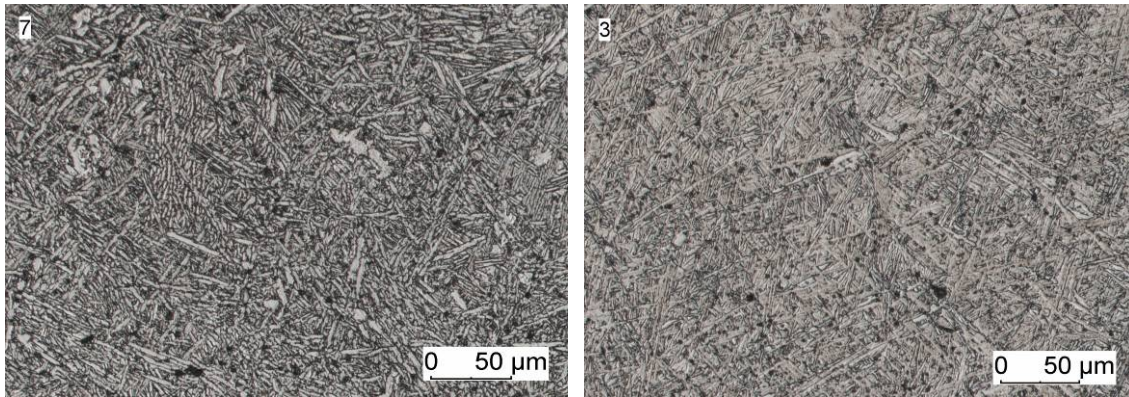


Abb. 13: Gefüge der rundgehämmerten Proben der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La bei 950°C (links) und 1020°C (rechts).

Die Umformung der Legierung mit 0,9% Lanthan war bei allen Temperaturen gut durchführbar, während die Umformung der Legierung mit 1,5 % Lanthan bei 950°C qualitativ schlechte Proben ergab, da Risse im Material auftraten (Abb. 14, links). Bei einer Umformtemperatur von 1020°C konnte die Umformung dagegen fehlerfrei durchgeführt werden (Abb. 14, rechts). Dennoch sieht man auch im Gefüge der bei 1020°C umgeformten Probe perlschnurartig aufgereihte Lanthanteilchen auf den Korngrenzen. Diese Ansammlungen wirken als Risseinleitungsstellen.

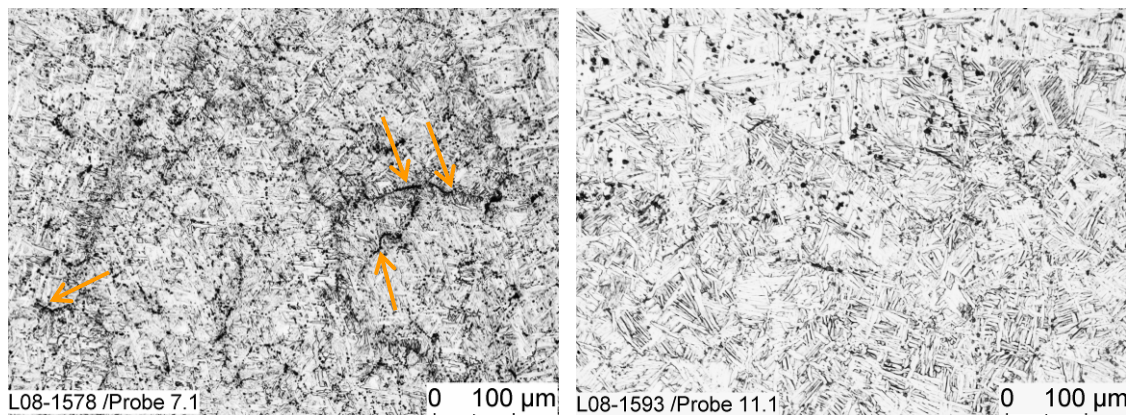


Abb. 14: Gefüge der rundgehämmerten Proben der Legierung Ti 6Al 4V 1,5La bei 950°C (links) und 1020°C (rechts). Die Pfeile zeigen auf die beim Rundhämmern entstandenen Risse entlang der Korngrenzen.

Fazit: Ausgehend von einem martensitischen Gefüge im Gusszustand kann durch die thermo-mechanische Umformung im Stauchversuch und mittels Rundhämmern ein groblamellares Gefüge eingestellt werden. Die Temperaturen bei der Umformung können bis 1100°C betragen. Die untere Temperaturgrenze ist abhängig vom Lanthangehalt der Legierung. Für geringe Lanthangehalte kann eine niedrige Umformtemperatur von 950°C gewählt werden, wogegen bei höheren Lanthangehalten (1,5% Lanthan) Temperaturen von etwa 1000°C für eine rissfreie Umformung nötig sind.

Insgesamt gilt: Je höher die Umformtemperatur, desto breiter werden die α -Lamellen und desto mehr primäre α -Phase bildet sich auf den Korngrenzen.

4.3 Umwandlungskinetik

Um die Umwandlungskinetik der lanthanhaltigen Titanwerkstoffe im Detail zu analysieren, wurde im Rahmen einer Studienarbeit eine Phasenanalyse mit Hilfe hochenergetischer Synchrotronstrahlung am HASYLAB (DESY) durchgeführt [37].

Zunächst wurden Legierungen aus Reintitan (Grad 2) mit 0,9 bis 2,8% Lanthan bei Raumtemperatur untersucht. Es liegt neben hexagonalem α -Titan, hexagonales α -Lanthan und kubisches β -Lanthan vor. Lanthanoxid, das in Beugungsuntersuchungen mittels konventioneller Röntgenstrahlung noch detektiert wurde, befindet sich also nur an der Oberfläche der Proben, an welcher sich die Lanthanteilchen mit dem Luftsauerstoff verbinden. Das metallische Lanthan befindet sich im Materialinnern und wird nicht oxidiert.

Bei der Untersuchung der Proben der Legierungen Ti 6Al 4V 0,9-2,8La liegt bei Raumtemperatur ein Gemisch aus α - und β -Titan und Lanthan in der α - und β -Phase vor. Durch das schlagartige Abkühlen beim Gießen wurde also die vollständige Umwandlung des Lanthans in die Tieftemperaturphase (α -Lanthan) teilweise unterdrückt.

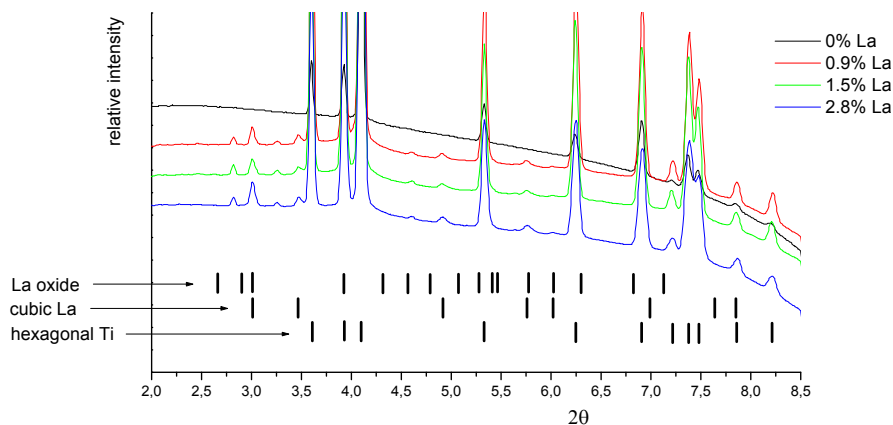


Abb. 15: Beugungsspektrum von Reintitan und mit lanthanhaltigem Reintitan (Grad 2) bei Raumtemperatur.

In weiteren Untersuchungen wurden verschiedene Proben im Gusszustand von Raumtemperatur auf etwa 1100°C langsam erwärmt und dabei einer in-situ-Phasenanalyse unterzogen. Bei einer Temperatur zwischen 300°C und 400°C wandelte das α -Lanthan in β -Lanthan um, ab einer Temperatur von 830°C ließ sich kein Lanthan mehr nachweisen (Abb. 16, links).

Der Phasenanteil des α -Titans nahm kontinuierlich ab, während der Anteil an β -Titan erwartungsgemäß zunahm. Bemerkenswert ist, dass auch bei 1070°C (also etwa 100°C oberhalb der ermittelten β -Transus-Temperatur von 962°C) noch ein signifikanter Anteil an α -Titan im Gefüge vorlag. Dies erklärt zusätzlich, warum sich nach Wärmebehandlungen unterhalb 1100°C kein Kornwachstum beobachten ließ (Grund: Zweiphasigkeit des Gefüges).

und Partikel auf den Korngrenzen) und die Umwandlungsenthalpie geringer war als für die Standardlegierung (Grund: Unvollständige α - β -Umwandlung des Titans, siehe Kapitel 4.1).

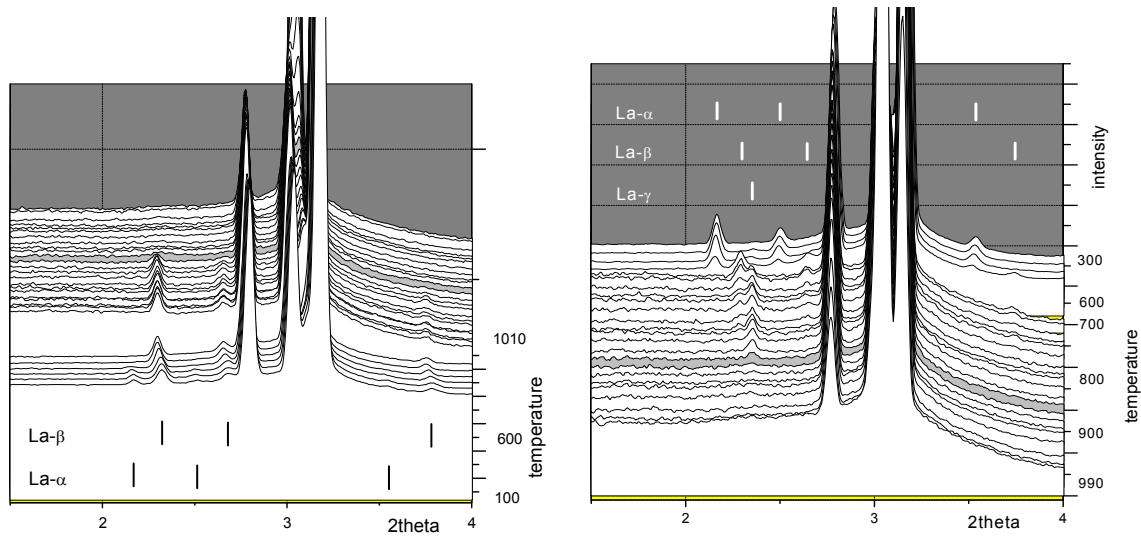


Abb. 16: Entwicklung der Beugungsspektren der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La beim Aufheizen (links) und Abkühlen (rechts)

Bei der Abkühlung erschien das Lanthan bei 830°C als γ -Lanthan, das bei etwa 780°C in β -Lanthan umwandelte. Auf Grund der geringeren Abkühlgeschwindigkeit als bei der Werkstoffherstellung wandelte das β -Lanthan bei 500°C vollständig in α -Lanthan um. Der Anteil des α -Titans nahm während der Abkühlung wieder zu (Abb. 16, rechts).

Durch die beschriebenen Messungen ließ sich verfahrensbedingt nicht klären, ob sich das Lanthan bei 830°C in der Titanmatrix löst oder ob es schmilzt. Die Struktur der Lanthanpartikel deutet jedoch eher auf ein Aufschmelzen hin, da die Partikel nach dem Abkühlen die gleiche Größe und die gleiche Verteilung entlang der Korngrenzen, bzw. der ehemaligen Korngrenzen, aufweisen.

Die Betrachtung einer polierten Oberfläche der Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,5Cu 0,9La (AiF-Projekt 16112 N) mit einem Heitzmikroskop des „Haus der Technik e.V.“ zeigte ein Aufschmelzen der Partikel an der Oberfläche (Abb. 17).

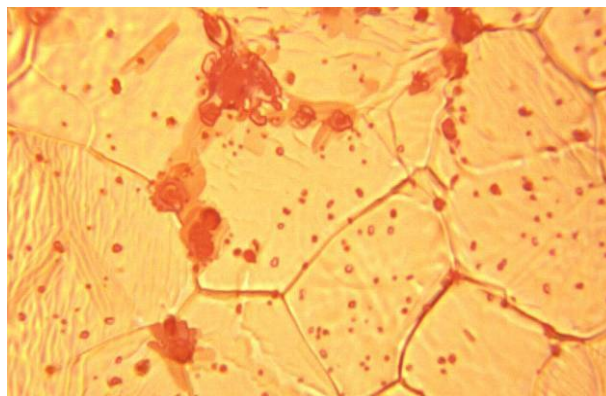


Abb. 17: Bei 1200°C vollständig geschmolzene Lanthanpartikel der Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,5Cu 0,9La.

4.4 Bestimmung mechanischer Kennwerte

4.4.1 Fließkurven

Stauchversuche dienen zur Ermittlung von Fließkurven, welche das Umformverhalten eines Materials bei verschiedenen Temperaturen beschreiben. Die zur Umformung benötigte Fließspannung wird dabei über dem logarithmischen Umformgrad aufgetragen.

Die mittlere Umformgeschwindigkeit bei den Versuchen beträgt $0,1 \text{ s}^{-1}$. Die für die lanthanhaltigen Legierungen und die Standardlegierung benötigten Spannungen zur Materialumformung steigen bis zu einem Umformgrad von etwa 0,05 zunächst stark an. Anschließend sinkt die Kraft, die zur Umformung benötigt wird wieder ab (Abb. 18). Dieses Verhalten ist auf die für hexagonale Titanlegierungen typischen Lokalisierungsphänomene zurückzuführen.

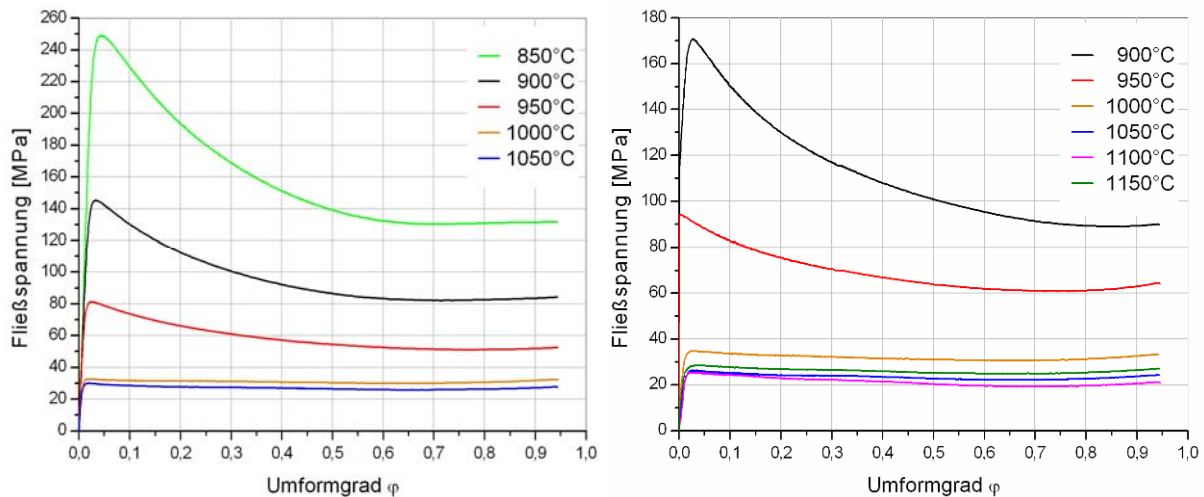


Abb. 18: Fließkurven der lanthanhaltigen Legierungen mit 0,9 % Lanthan (links) und 1,5% Lanthan (rechts). Für vergleichbare Temperaturen sind bei geringerem Lanthangehalt die Umformkräfte kleiner.

Eine Erhöhung des Lanthangehaltes von 0,9 auf 1,5% führt zu einer (je nach Temperatur) um bis zu 17% erhöhten Fließspannung. Die größere Anzahl an Lanthanpartikeln resultiert in einer geringeren Korngröße der Legierung mit 1,5% Lanthan. Die plastische Verformbarkeit im Temperaturbereich von 900 bis 1000°C wird dadurch erschwert. Bei Temperaturen über 1000°C sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Legierungen nur gering.

Die Standardlegierung (nicht abgebildet) zeigt bei den verschiedenen Temperaturen teils höhere und teils niedrigere Umformkräfte als die Legierung mit 0,9% Lanthan. Die Unterschiede liegen zwischen 5 und 14%.

4.4.2 Statische Festigkeit bei Raumtemperatur

Die Ermittlung der Kenngrößen des Zugversuchs hatte zunächst zum Ziel, einen Vergleich der lanthanhaltigen Legierungen mit der Standardlegierung herbeizuführen, sowie den Einfluss der Umformparameter auf die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen.

Da die Lanthanpartikel eine Kornfeinung und somit eine Verfestigung durch vermehrte Korngrenzen bewirken, liegen die Zugfestigkeiten der lanthanhaltigen Legierungen über der Festigkeit der Legierung Ti 6Al 4V. Die Partikel führen jedoch auch zu einer verminderten Duktilität im Vergleich zur Standardlegierung. Dies trifft sowohl auf das am Institut hergestellte Material, als auch auf das unter industriellen Bedingungen hergestellte Material der Firma *GfE Metalle und Materialien GmbH* zu. Die Legierung mit dem höheren Lanthananteil von 1,5 % hat eine geringere Duktilität im Vergleich zur Legierung mit 0,9 % Lanthan. Für diese Legierung wurden verschiedene Umform- und Wärmebehandlungstemperaturen ausgewählt, es konnte jedoch kein spezifischer Einfluss der Parameter auf Bruchdehnung und Festigkeit festgestellt werden. In Abb. 19 sind die verschiedenen Spannungs-Dehnungs-Kurven abgebildet. Aus den verschiedenen Versuchen für Ti 6Al 4V 1,5La wurde die Kurve mit der höchsten ermittelten Duktilität dargestellt. Die Umformtemperatur betrug in diesem Fall 1020°C, anschließend wurde eine Wärmebehandlung bei 575°C für 6 Stunden vorgenommen.

Tab. 4: Übersicht über mechanische Kennwerte. Bruchdehnung und Zugfestigkeit der verschiedenen lanthanhaltigen Legierungen im Vergleich zur Standardlegierung Ti 6Al 4V.

	Ti 6Al 4V (IfW)	Ti 6Al 4V 0,9La (IfW)	Ti 6Al 4V 0,9La (GfE)	Ti 6Al 4V 1,5La (IfW)
Bruchdehnung [%]	~14*	~7,7*	10,5	~2,0...5,5**
Zugfestigkeit [N/mm ²]	897*	967*	937	892...965**

* Umformtemperatur $T_U = 940^\circ\text{C}$, anschließende Wärmebehandlung $T_{WB} = 940^\circ\text{C}$ ($t = 0,5$ h)

** verschiedene Umformtemperaturen und Wärmebehandlungen: $T_U = 940^\circ\text{C}$ bzw. 1020°C , $T_{WB} = 940^\circ\text{C}$ ($t = 1$ h) bzw. 575°C ($t = 6$ h)

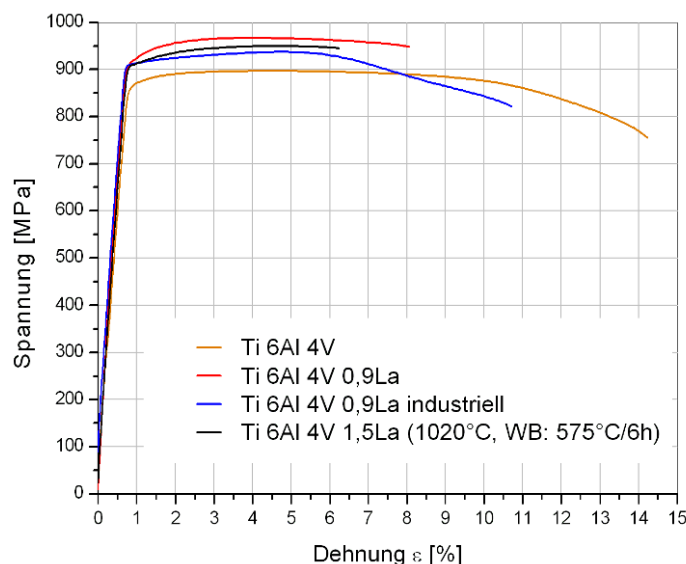


Abb. 19: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Standardlegierung und der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La. Wärmebehandlung: 940°C, 30 min (außer industriell hergestelltes Material), sowie der Legierung Ti 6Al 4V 1,5La (1020°C, WB: 575°C/6h)

Der Einfluss der Umformtemperaturen beim Rundhämmern auf die Eigenschaften im Zugversuch wurde für die Legierungen mit 0,9 und 1,5% Lanthan untersucht (Abb. 20).

Die Legierung mit 0,9% Lanthan zeigt die besten mechanischen Eigenschaften nach einer Umformung bei 950°C – die Korngröße ist in diesem Fall etwas kleiner als bei höheren Umformtemperaturen. Dies wirkt sich positiv auf die Zugfestigkeit aus (die Unterschiede sind jedoch nur klein) und auch die Bruchdehnung ist mit 7,7% relativ hoch. Für die Legierung mit 1,5% Lanthan sind die Verhältnisse umgekehrt, die Korngröße hat hier nur einen untergeordneten Effekt. Die Umformung bei niedrigen Temperaturen führt zu Rissen im Material und demnach zu geringeren Festigkeits- und Duktilitätswerten. Für die Duktilität stellt sich, wie oben schon erwähnt, kein einfacher Zusammenhang ein. Die Bruchdehnung schwankt stark, was z.B. an inhomogener Partikelverteilung in den Einzelproben liegen kann.

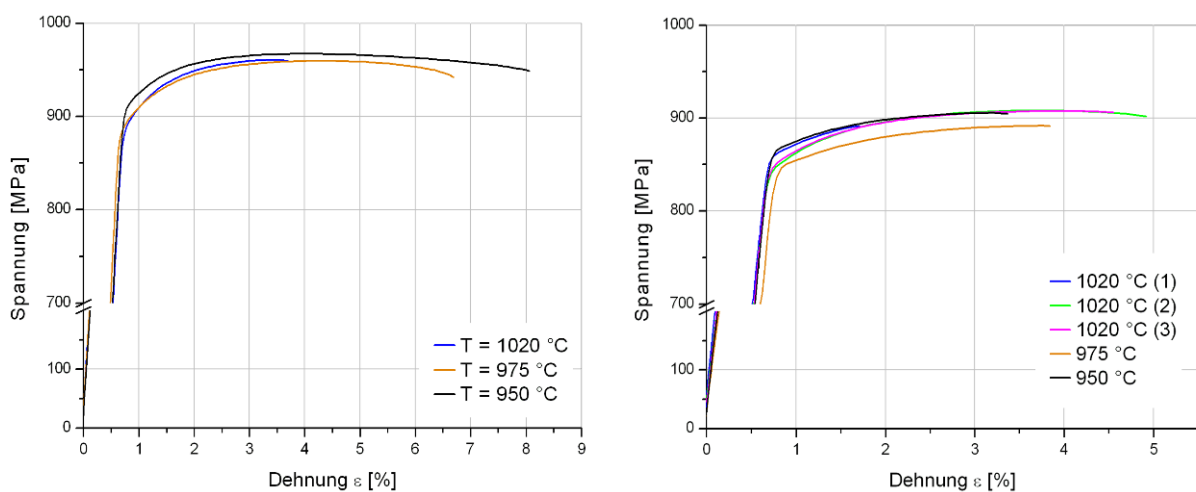


Abb. 20: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Legierungen Ti 6Al 4V 0,9La (links) und Ti 6Al 4V 1,5La (rechts) in Abhängigkeit der Umformtemperatur. Nach der Umformung hat eine Wärmebehandlung stattgefunden: 940°C / 30 min

4.4.3 Zugversuche bei erhöhten Temperaturen

Mit steigenden Prüftemperaturen im Abstand von jeweils 100 K zeigen sich für die Standardlegierung Ti 6Al 4V erwartungsgemäß sinkende Festigkeiten und steigende Bruchdehnungen. Im Temperaturbereich von 100 bis 400°C liegen die Werte für die Bruchdehnung für die Proben der Legierung mit 0,9% Lanthan bei etwa 9 bis 10%. Ab einer Temperatur von 500°C ist jedoch ein Rückgang der Duktilität zu verzeichnen, der bei den industriell hergestellten Proben noch stärker ausfällt. Bei 500°C tritt keine, bei 600°C sehr wenig plastische Verformung auf (Abb. 21).

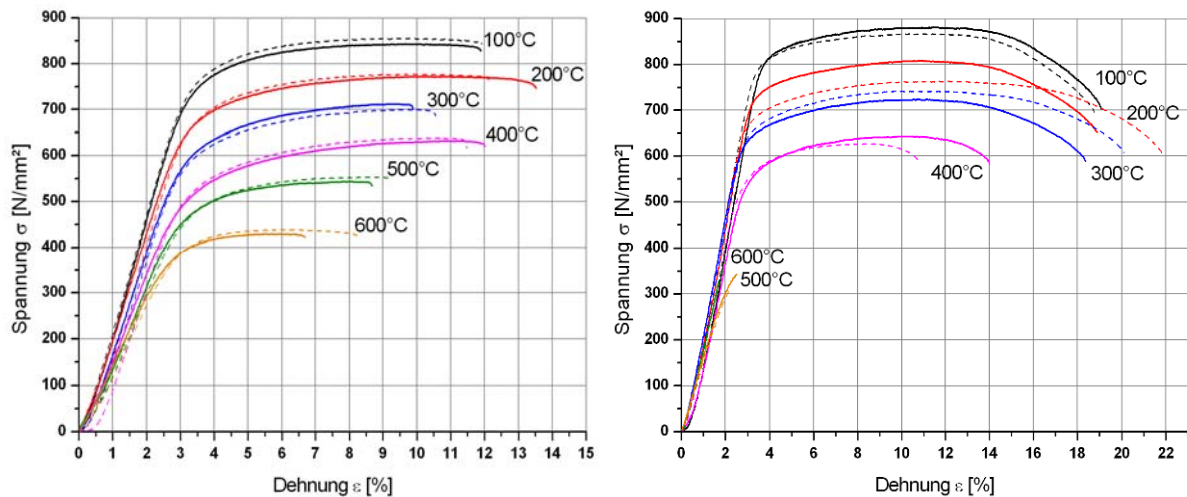


Abb. 21: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Legierung Ti 6AL 4V 0,9La bei Temperaturen von 100 bis 500°C. Bei 500 und 600°C findet weniger (links: Institutsmaterial) oder keine (rechts: industrielles Material) plastische Verformung statt.

Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden weitere Zugproben aus dem industriell hergestellten Material gefertigt. Diese wurden einer Wärmebehandlung bei 500 bzw. 600°C unterzogen, die den Bedingungen beim Warmzugversuch nachempfunden sind. Die Proben wurden in Wasser abgeschreckt. Der vergleichende Zugversuch fand dann bei Raumtemperatur statt und führte für beide Wärmebehandlungen zu vergleichsweise hohen Bruchdehnungen von etwa 10%. Die anfängliche Annahme, dass diffundierende Lanthanatome aus den Lanthanpartikeln die Korngrenzen verspröden, bestätigte sich damit nicht. Es wird vermutet, dass das spröde Verhalten des Materials durch den kombinierten Einfluss aus hohen Temperaturen, dem Sauerstoff der Umgebung und der äußeren Spannung auftritt. Ähnliche Beobachtungen werden auch für verschiedene Nickel-Basis-Superlegierungen gemacht. Das Aufbringen einer galvanischen Nickelschicht zur Eliminierung des Sauerstoffzutritts war erfolglos, da diese nicht ausreichend auf den Zugproben haftete. Das schon früher beobachtete, spröde Bruchverhalten trat erneut auf. Weiterführend soll an einem Institut des DLR eine Aluminiumschicht auf 2 Zugproben gesputtert werden. Anschließend wird erneut ein Warmzugversuch mit diesen beschichteten Proben durchgeführt, jedoch können die Ergebnisse nicht mehr in diesen Bericht einfließen.

Die fraktografischen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (Abb. 22) zeigen, dass sich beim Versagen bei 100°C feine Waben ausbilden, welche auf einen duktilen Bruch hindeuten. Nach dem Zugversuch bei 500°C sind Spaltflächen als Zeichen eines spröden Bruches erkennbar, auf der Bruchfläche sind einzelne Körner und Risse zu sehen.

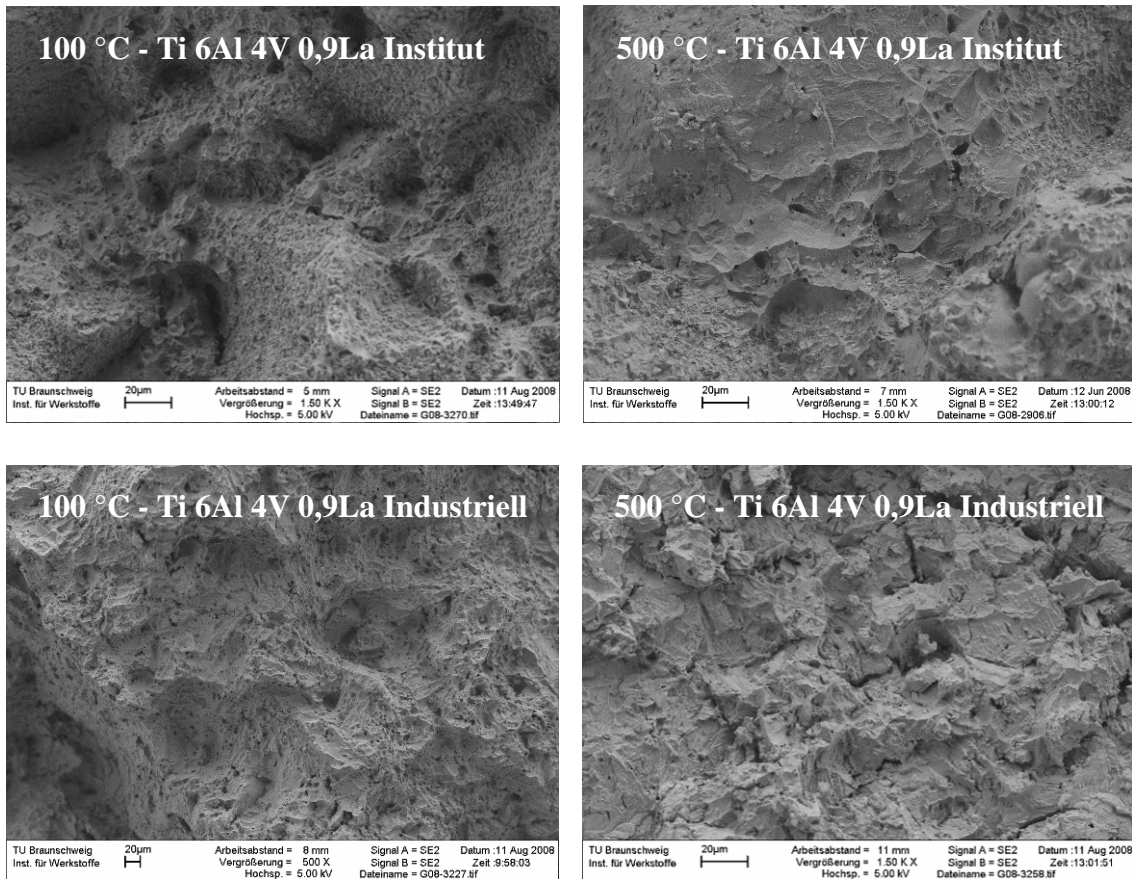


Abb. 22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen. Wabenbruch bei 100°C, verstärkte Spaltflächen- und Rissbildung bei 500°C.

4.4.4 Kerbschlagzähigkeit

Für die Messungen wurden für jede Temperaturstufe 4 Kerbschlagproben geprüft. Die Einhaltung der Temperatur und die korrekte Positionierung der Proben auf den Auflagerflächen stellten die größten Messunsicherheiten dar. Die Proben wurden auf etwa 10 K unterhalb der gewünschten Prüftemperatur gehalten, um Wärmeverluste durch den Transport zum Prüfgerät, sowie Wärmeleitung an den Auflagerflächen zu kompensieren.

Die Kerbschlagzähigkeit der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La wurde im Temperaturbereich von +20°C bis -60°C untersucht und ergab eine konstante Zähigkeit von $6,8 \pm 0,8 \text{ J/cm}^2$ (siehe Abb. 23). Es zeigte sich bei der Untersuchung der Bruchflächen mikroskopisch ein vorwiegend interkristalliner Bruchverlauf mit duktiler Wabenbildung auf den Kornoberflächen.

Die Untersuchungen an Vergleichsmaterial der Standardlegierung ergaben eine deutlich höhere Kerbschlagzähigkeit. Industriell hergestelltes Material zeigt eine Zähigkeit von $45,4 \pm 1,4 \text{ J/cm}^2$. Im Laborofen erschmolzenes Material weist aufgrund innerer Defekte eine etwas niedrigere Zähigkeit von $36,9 \pm 2,3 \text{ J/cm}^2$ auf.

Die lanthanhaltigen Proben können nur 15-18% der Energie der Standardlegierung aufnehmen, was zu einer deutlichen Einschränkung der Legierung hinsichtlich eines Einsatzes für Bauteile führt, welche schlagender Biegebeanspruchung ausgesetzt sind.

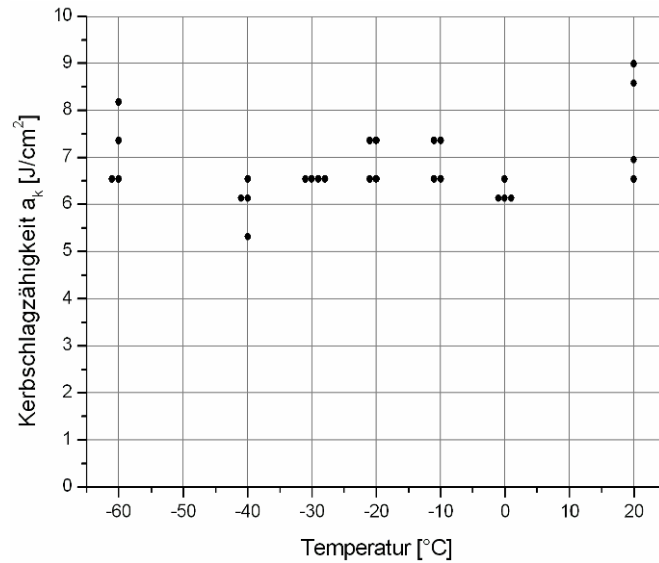


Abb. 23: Kerbschlagzähigkeit der lanthanhaltigen Legierung Ti 6Al 4V 0,9La im Temperaturbereich von -60 bis +20°C. Nebeneinander liegende Messwerte beziehen sich auf dieselbe Prüftemperatur (z. B. -30°C)

4.4.5 Ermüdungsfestigkeit

Für die dynamische Prüfung wurde zunächst eine geeignete Probengeometrie ermittelt, bei welcher keine kritischen Kerbspannungen auftreten (Abb. 24).



Abb. 24: Ermüdungsprobe mit kerbspannungsarmer Geometrie.

Die Prüfung erfolgte bei 8 Hz im Zugschwellbereich mit $R = 0,1$ (Verhältnis von Unter- zu Oberspannung). Eine Probe gilt als dauerfest, wenn $5 \cdot 10^6$ Lastspiele unbeschadet durchlaufen wurden³. Die minimale Dauerfestigkeit des industriell hergestellten Materials (GfE) kann mit 550 MPa angegeben werden (rot), und liegt damit etwas oberhalb von 480 MPa für das Material gleicher Zusammensetzung des Instituts (schwarz) [40]. Das Industriematerial wurde stärker umgeformt und der Randbereich, in welchem sich kritische Oberflächendefekte befinden, wurde großzügig abgedreht.

Die minimale Dauerfestigkeit der Vergleichslegierung Ti 6Al 4V liegt mit 600 MPa etwas höher [7].

³ Da die meisten Titanlegierungen keinen waagerechten Bereich in der Wöhlerkurve aufweisen, wird diese Lastspielzahl definitionsgemäß als Nachweis der Dauerfestigkeit verwendet.

Die Legierung mit 1,5% Lanthan zeigt ein deutlich schlechteres Ermüdungsverhalten. Bei vergleichsweise niedrigen Spannungen von 430 MPa wurden nur etwa 200.000 Schwingenspiele erreicht.

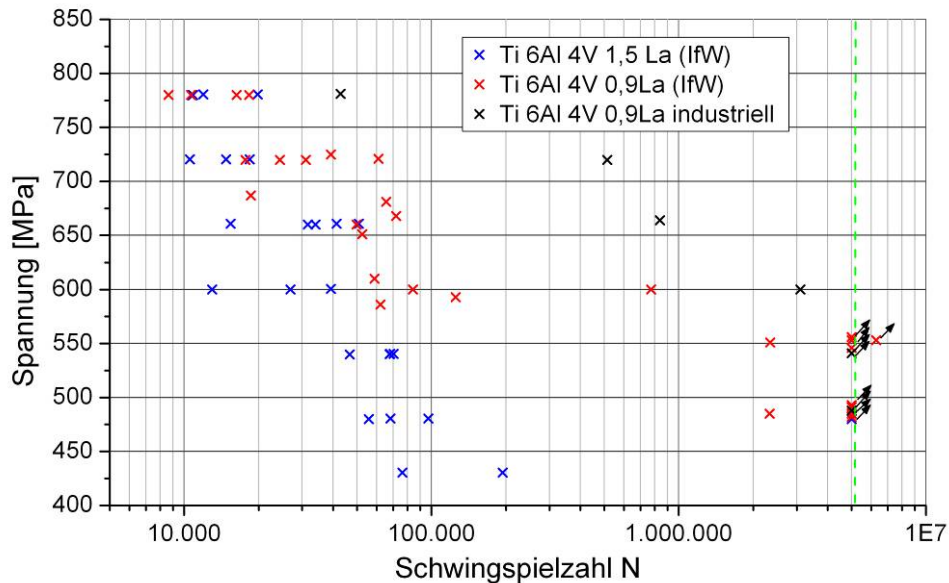


Abb. 25: Ermüdungsverhalten der lanthanhaltigen Legierungen. Vergleich zwischen industriell hergestelltem Material und Institutsmaterial sowie verschiedenen Lanthangehalten.

Da die Dauerfestigkeit der lanthanhaltigen Legierungen mit 0,9% Lanthan nur um etwa 10% gegenüber der Standardlegierung vermindert ist, erscheinen auch anspruchsvollere Anwendungen des Automatentitans denkbar. Daher wurde ein erster Kontakt zu einem Hersteller von Turboladern (Voith Turbo Systems) hergestellt und ein möglicher Einsatz des Automatentitans diskutiert.

Um den Einfluss korrosiver Medien auf die Ermüdungsfestigkeit zu untersuchen, wurden Ermüdungsproben aus industriellem Stangenmaterial am Karl-Winnacker-Institut für 14 Tage in korrosiven Medien ausgelagert. Die Gewindebereiche der Proben wurden dafür mit einem korrosionsstabilen Lack überzogen, sodass nur der mittlere Probenteil (ca. 10 mm Länge) angegriffen wurde (siehe Kapitel 4.6.2.4). Anschließend wurden Ermüdungsversuche bei einer Spannung von 550 MPa durchgeführt. Die Ergebnisse sind konsistent zu den Ergebnissen anderer Korrosionsversuche und zeigen ein frühzeitiges Probenversagen für Schwefelsäure und fluoridhaltigen künstlichen Speichel. In allen anderen Medien wurden durch die Korrosion keine starken Oberflächenfehler verursacht, welche als Anrisstellen für Schwingungsrisse in Frage kommen.

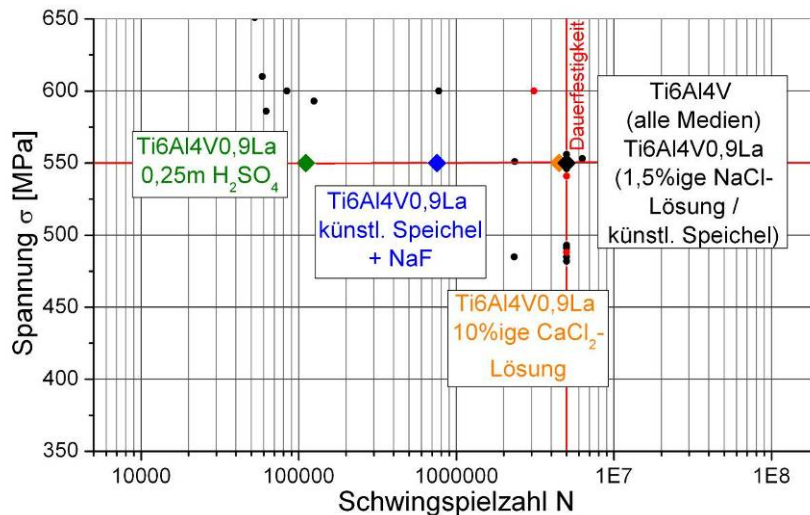


Abb. 26: Ermüdungsverhalten unter dem Einfluss korrosiver Medien. Die Grafik zeigt den Bereich der Dauerfestigkeit aus Abb. 25. Die Proben, welche in H_2SO_4 und künstlichem Speichel mit NaF ausgelagert wurden, versagten frühzeitig.

4.4.6 Zerspanungs- und Verschleißuntersuchungen

Die entstandenen Späne wurden untersucht und die Schneidplatten im Rasterelektronenmikroskop vergleichend begutachtet.

Die Legierung Ti 6Al 4V bildet lange Wickel- oder Wirrspäne (Abb. 27, links), welche ein Problem für die Fertigung darstellen, da diese sich um Werkzeug und Werkstück wickeln und zum Schneidenbruch und verminderter Oberflächenqualität führen können. Die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La bildet unter allen ausgewählten Schnittparametern einen segmentierten Bröckelspan (Abb. 27, rechts), welcher in der Fertigung keine Probleme bereitet.

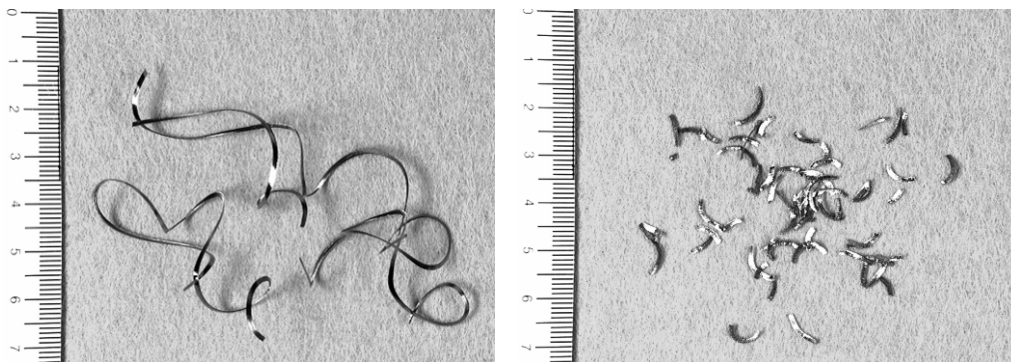


Abb. 27: Späne der Legierungen Ti 6Al 4V (links) und Ti 6Al 4V 0,9La (rechts)

Bis zur abgespannten Länge von 800 mm lagen relativ niedrige Schnittparameter vor (siehe Abschnitt 3.8), welche für die Standardlegierung zur Ausbildung eines schwach segmentierten Spans führten. Der Segmentierungsgrad wird größer, wenn die Schnittparameter erhöht werden (siehe Abb. 28). Für die Legierung mit 0,9% Lanthan liegt unter beiden Schnittbedingungen ein segmentierter Span vor. Zwischen den Segmenten bilden sich Zonen starker Verformung aus (Bereiche maximaler Schubspannungen). In den Scherbändern kommt es zu starker Erwärmung des Materials. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit

des Titans bleibt die Hitze in einem begrenzten Gebiet und es kommt zu lokaler Entfestigung und einem anschließend erleichterten Abgleiten von Materialsegmenten entlang eines Scherbandes. Der Zusatz des Lanthans bewirkt eine verstärkte Entfestigung der Scherbänder, da die Partikel schon bei 920°C aufschmelzen, die Temperaturen im Scherband jedoch noch darüber liegen. Die Scherzonen sind bei den Spänen der lanthanhaltigen Legierung deutlich aufgeweitet oder zum Teil gänzlich voneinander getrennt.

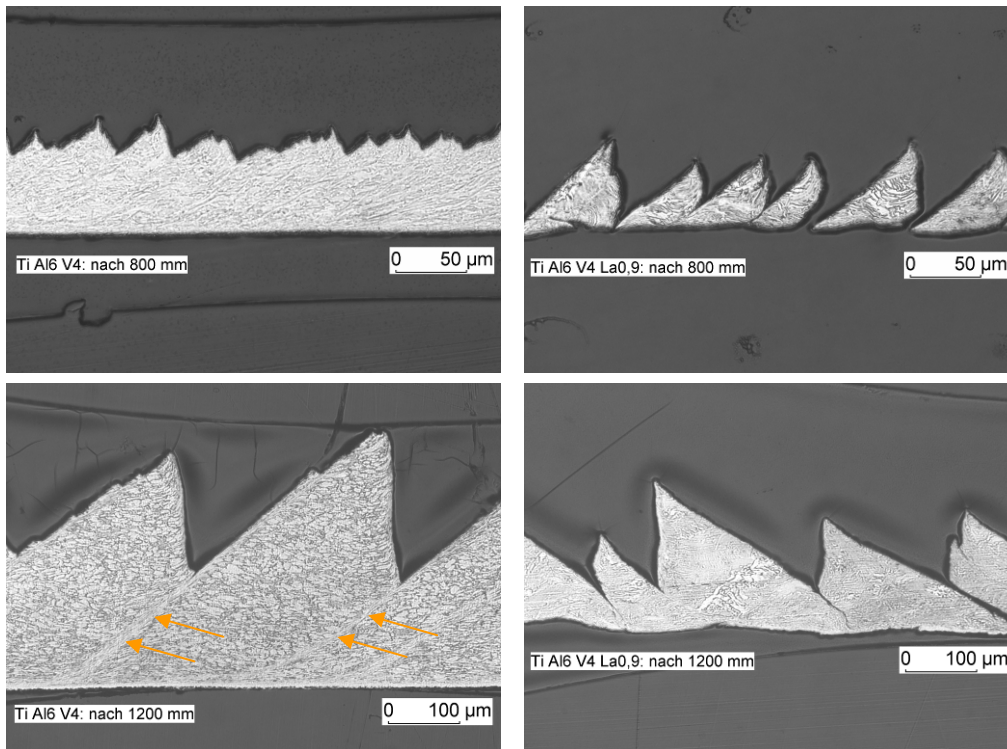


Abb. 28: Mikroskopische Spangeometrie der Legierungen Ti 6Al 4V (links) und Ti 6Al 4V 0,9La (rechts) nach 800 und 1200 mm abgedrehter Länge. Die Scherbänder (Pfeile) sind für Ti 6Al 4V sehr gut zu erkennen.

Die Schneidplatten wurden nach je 400 mm im Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abb. 29). Die Schneide für Ti 6Al 4V 0,9La zeigte nach 1600 mm Schnittweg eine deutlich abgenutzte Schneidkante. Es wird vermutet, dass verstärkter Verschleiß des weicheren Substratmaterials erst nach dem Ablösen der TiN-Schicht auftrat. Auf der Schneidplatte für Ti 6Al 4V bildete sich eine Aufbauschneide aus, welche möglicherweise zu einem geringeren Schneidenverschleiß führte, da das Abplatzen der Beschichtung verhindert wurde und/oder die Aufbauschneide fehlendes Material kompensierte. Aufbauschneidenbildung führt in der Regel jedoch zu schlechterer Maßhaltigkeit des Bauteils und ist daher unerwünscht. Das verfestigte, aufgeschweißte Material kann sich während der Bearbeitung wieder von der Schneide lösen und wird zwischen Freifläche und Bauteil hindurch gedrückt. Es entstehen Defekte in der Oberfläche des Bauteils.

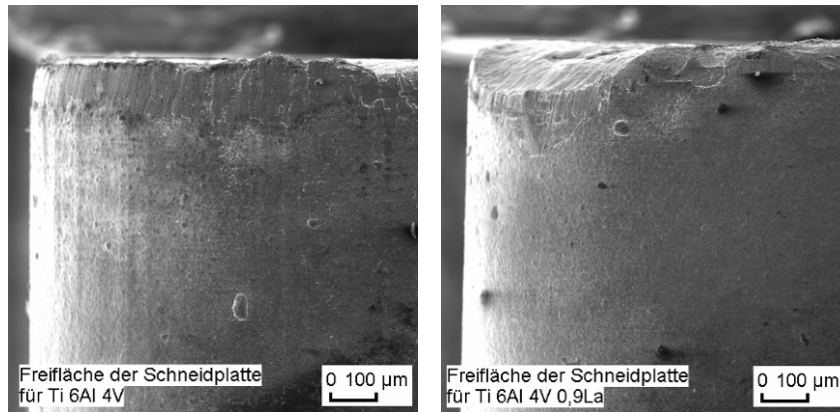


Abb. 29: Schneidenverschleiß nach 1600 mm abgespannter Länge.

Zur Beurteilung des Schneidenverschleißes wurden die Rauigkeiten der abgedrehten Oberflächen mit einem Tastschnittgerät bestimmt. Für die Oberfläche der Legierung Ti 6Al 4V beträgt die Rautiefe $R_z = 3,98 \mu\text{m}$, für Ti 6Al 4V 0,9La ist der Wert mit $R_z = 8,02 \mu\text{m}$ etwa doppelt so groß. Die Schneide für Ti 6Al 4V 0,9La ist eindeutig verschlissen. Diejenige, welche für die Standardlegierung eingesetzt wurde, ist aufgrund der Aufbauschneide ebenfalls auszutauschen. Die Rauigkeiten sind im Vergleich zu Messungen an Musterbauteilen (siehe Kapitel 4.5.2) leicht erhöht.

4.5 Herstellung von Musterbauteilen

4.5.1 Herstellung

4.5.1.1 Kupplungsstück für Zahnarztbohrer

Die Firma KaVo Dental GmbH stellt Behandlungsstühle für die Zahnmedizin her. Um eine einfache Handhabung der Bohr- und Polierwerkzeuge durch den Zahnarzt zu gewährleisten, werden bei der KaVo Dental GmbH verschiedene Bauteile, insbesondere zwei Kupplungsstücke, aus der Titanlegierung Ti Al6 V4 hergestellt, um Gewicht zu sparen (siehe Abb. 30). Die Kupplungsstücke sind dabei nur einer geringen mechanischen Belastung ausgesetzt und wurden daher in Vorgängermodellen aus Messing oder so genanntem Silberstahl gefertigt.



Abb. 30: Musterbauteile der Firma KaVo Dental GmbH.

Die Bauteile weisen eine komplexe Geometrie auf. Bei der Fertigung sind zwei kritische Tieflochbohrungen mit Durchmessern kleiner als 0,8 mm und sehr geringen Wandstärken von weniger als 0,2 mm zu realisieren. Ein Verlaufen des Bohrers, wie es bei verstärktem Werkzeugverschleiß in der Regel zu beobachten ist, kann daher nicht toleriert werden. Die Fertigungszeit erhöhte sich bei der Umstellung von Silberstahl auf Ti Al6 V4 um 400%.

Um zu überprüfen, ob sich die zwei Kupplungsstücke aus Automatentitan wirtschaftlicher herstellen lassen, wurden sowohl zwei Kupplungsstücke hergestellt, als auch die beiden kritischen Bohrungen in Kleinserien (30 Stück) in einzelnen Materialstücken gesetzt. Die Fertigungsparameter konnten letztendlich so gewählt werden, dass eine Erhöhung der Schnittleistung um den Faktor 4 gegenüber der Legierung Ti Al6 V4 möglich war, ohne dass es zum Bruch oder zu nicht mehr tolerierbarem Werkzeugverschleiß kam. Ein Einsatz von Automatentitan wird zurzeit bei der Firma KaVo Dental GmbH intensiv diskutiert.

4.5.1.2 Ventilstück

Die Fassondreherei Hermann Blum (FHB) stellt Präzisionsdreh- und Frästeile her und fertigte im Rahmen des Projektes je 6 gleichartige Ventilstücke aus Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0,9La.

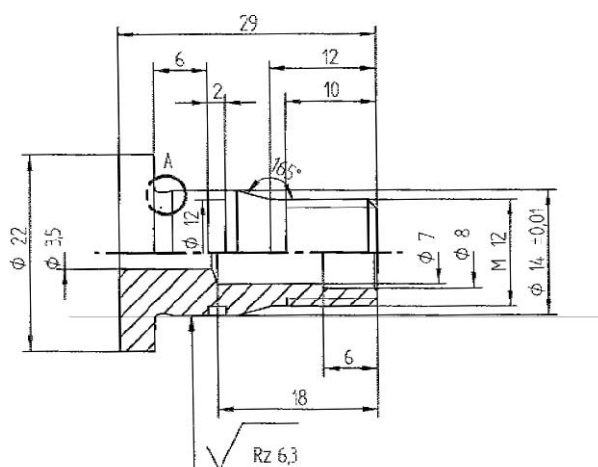


Abb. 31: Technische Zeichnung des Musterbauteils der Firma FHB.

Abweichend von der Zeichnung, wurde die Gesamtlänge der Ventilstücke auf 25mm gekürzt, um 6 Proben je Titanstange herstellen zu können. Das Bauteil enthält alle für die Titanfertigung kritischen Verfahrensschritte, so dass das Ventilstück stellvertretend für viele verschiedene Titanbauteile Erkenntnisse über die Fertigung unter Industriebedingungen gibt. Zwei Bohrungen unterschiedlichen Durchmessers, ein Gewinde, eine Nut, verschiedene Radien und ein Abstich mussten gefertigt werden. Insbesondere der Abstich bereitete bei der Bearbeitung der Standardlegierung Probleme. Nach je 1,5 mm Vorschub musste die Schneide zurückgefahren und entlastet werden. Dabei erfolgte zum Teil eine Spanentnahme mit einer Unterbrechung des Fertigungsprozesses. Dies war bei der lanthanhaltigen Legierung nicht nötig, die Schnittgeschwindigkeiten konnten für den Abstich, als auch das Schruppen und Schlichten deutlich höher gewählt werden. Probleme gab es für die Standardlegierung auch

beim Bohren. Das Bauteil 12 konnte aufgrund eines Bohrerbruchs nicht fertig gestellt werden. In Tab. 5 sind die verwendeten Zerspanparameter aufgeführt. Für das Schruppen wurden nach je 2 von 6 Bauteilen die Parameter erhöht.

Tab. 5: Die wichtigsten Zerspanparameter für die Herstellung des Musterbauteils.

	Schruppen		Schlichten		Abstechen	
	Ti64	Ti64 + La	Ti64	Ti64 +La	Ti64	Ti64 + La
Schnittgeschwindigkeit [m/s]	50 / 80 / 100	80 / 100 / 120	70	100	30	50
Spanungsdicke [mm]	1,5 / 1,5 / 2,0	1,5 / 2,0 2,0	0,5	0,5	0,1	0,1
Vorschub [mm/U]	0,1 / 0,1 / 0,2	0,1 / 0,2 / 0,3	0,05	0,1	-	-
Rückzug [mm]	-	-	-	-	nach 1,5	-

Es stellte sich auch für dieses Musterbauteil eine Zeitersparnis bei der Fertigung aus der lanthanhaltigen Legierung ein. Die Herstellung eines Teiles benötigte anstelle 4 Minuten nur 1,5 Minuten und ließ sich damit mehr als halbieren.

4.5.2 Rauigkeitsmessungen

Die Rauigkeiten der Ventilstücke wurden mit dem portablen Rauigkeitsprüfer Hommel Tester 1000 bestimmt. Es wurden die mittlere Rautiefe R_a , die Einzelrautiefe R_{max} und die Rautiefe R_z (arithmetischer Mittelwert der Einzelrautiefen $R_{max,i}$ von aufeinander folgenden Teilmessstrecken) bestimmt.

Es ergeben sich für das Schlichten ähnliche Rauigkeitskenngrößen (obwohl die Schnittparameter unterschiedlich waren) für die lanthanhaltige Legierung und die Standardlegierung im Bereich von $R_z = 1-2,3 \mu\text{m}$. Zum Vergleich wurden noch Ventile aus den Materialien Aluminium, Edelstahl, Automatenstahl und Messing unter Verwendung optimaler Schnittparameter hergestellt. Die Rauheiten bei diesen Werkstücken lagen mit $R_z = 3,5-6 \mu\text{m}$ etwas höher. Die Bauteile waren aus den Titanlegierungen demnach mit einer sehr hohen Oberflächengüte herstellbar.

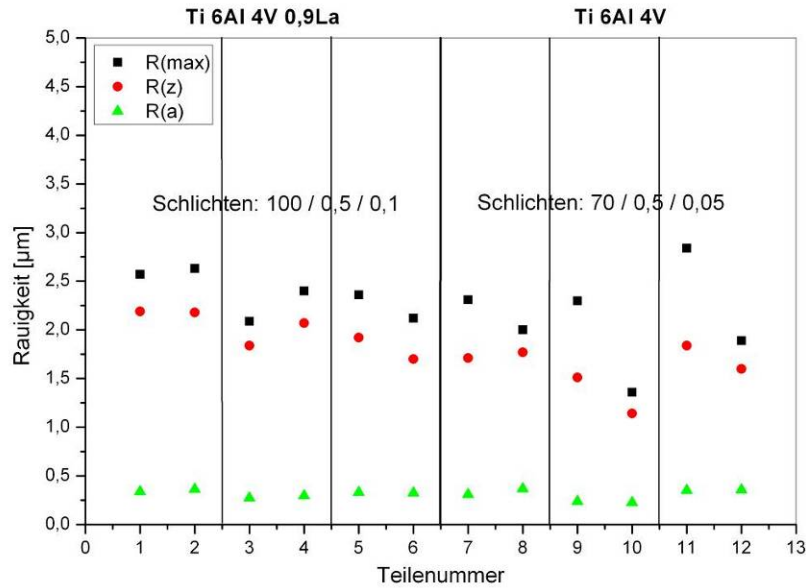


Abb. 32: Rauigkeitskenngrößen nach dem Schlichten. Nach jedem zweiten Bauteil wurde eine neue Schneide verwendet.

Beim Abstich zeigt sich ein deutlich günstigeres Verhalten der lanthanhaltigen Legierung, da die Bröckelspäne nicht in der schmalen Schnittzone stecken bleiben. Dies hat auf die Fertigungszeit und auf die Oberflächenqualität einen positiven Einfluss. Besonders die maximalen Rautiefen sind im Mittel etwa 2 μm niedriger als bei den Proben der Standardlegierung.

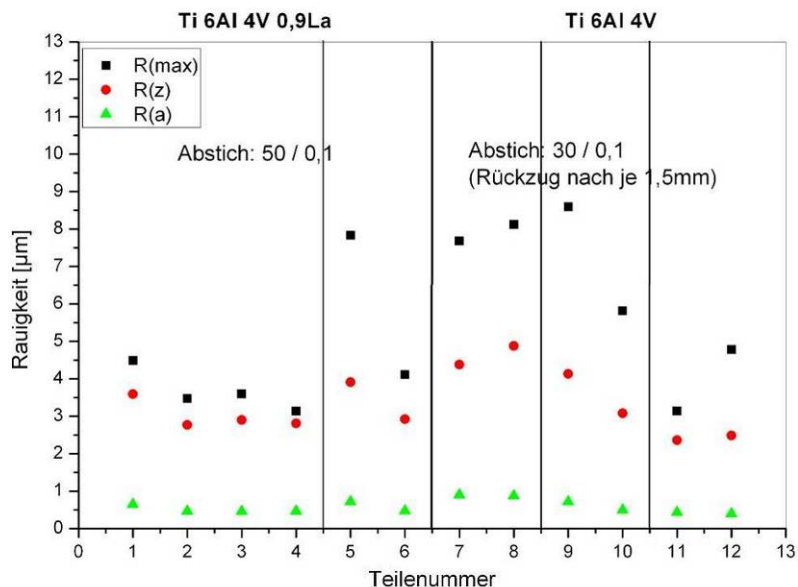


Abb. 33: Rauigkeitskenngrößen nach dem Abstich. Die Werkzeuge für den Abstich wurden nach Teil 4, 8 und 10 gewechselt.

4.5.3 Beurteilung der Spanformen und des Schneidenverschleißes

Außer bei einer Schneide, bei welcher die TiN-Beschichtung abgeplatzt ist, zeigen sich keine Verschleißerscheinungen. Das abgespannte Volumen bei den Ventilen ist mit ca. 8.000 mm^3 je Bauteil deutlich geringer als bei den in Kapitel 4.4.6 untersuchten Stangen, bei welchen auf

200 mm Länge ca. 55.000 mm³ je Legierung abgedreht wurden. Da nach jedem zweiten Bauteil eine neue Schneide verwendet wurde, ist das zerspannte Volumen eindeutig zu klein, um Verschleißerscheinungen zu beobachten.

Weiterführende Untersuchungen zum Verschleiß waren leider nicht möglich, da nicht genügend Stangenmaterial zur Verfügung stand um größere Zerspanvolumen zu realisieren.

Die Späne der Musterbauteile, welche beim Schrappen aufgefangen wurden, ähneln denen der vorangegangenen Spanuntersuchungen.

4.6 Korrosionsuntersuchungen

Um die Korrosionseigenschaften der neuen Titanlegierungen zu untersuchen, wurden sowohl elektrochemische Methoden als auch Auslagerungsversuche angewandt. Als elektrochemische Methoden kamen Ruhepotentialmessungen, potentiodynamische Polarisationsmessungen und die Elektrochemische Impedanzspektroskopie zum Einsatz. Mit Hilfe dieser Methoden lassen sich Aussagen über die generelle Korrosionsneigung in verschiedenen Medien, die Ausbildung von Passivschichten, sowie aktiv-passiv Bereiche der Legierungen gewinnen. Die neuen lanthanhaltigen Legierungen werden dabei in ihren Eigenschaften mit der Standardlegierung Ti 6Al 4V verglichen.

Neben den elektrochemischen Untersuchungen erfolgten auch einfache Auslagerungsversuche in unterschiedlichen Medien. Hierbei wurden die Proben vor und nach der Auslagerung optisch und mit Hilfe der Elektronenmikroskopie untersucht, um mögliche korrosive Angriffe an den Legierungen zu charakterisieren.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt, wobei zwischen den Legierungen im gegossenen Zustand und thermomechanisch behandelten Proben unterschieden wird. Da die Legierung Ti 6Al 4V 2.8La deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften aufweist als die anderen Legierungen, wurde sie bei den Korrosionsuntersuchungen nur anfänglich mit einbezogen.

4.6.1 Elektrochemische Untersuchungen

4.6.1.1 Ruhepotentialmessungen

Die Aufzeichnung der Ruhepotentiale erfolgte über 24 h in verschiedenen Elektrolyten. In 1,5%iger Natriumchloridlösung wurde für alle Legierungen mit der Zeit eine Verschiebung des Ruhepotentials zu positiveren Werten hin beobachtet, was auf die Ausbildung einer Passivschicht hindeutet (Abb. 34). Dabei wiesen die lanthanhaltigen Legierungen zu Beginn der Messung deutlich negativere Werte auf als die Standardlegierung. Da die Verschiebung des Ruhepotentials aber gerade

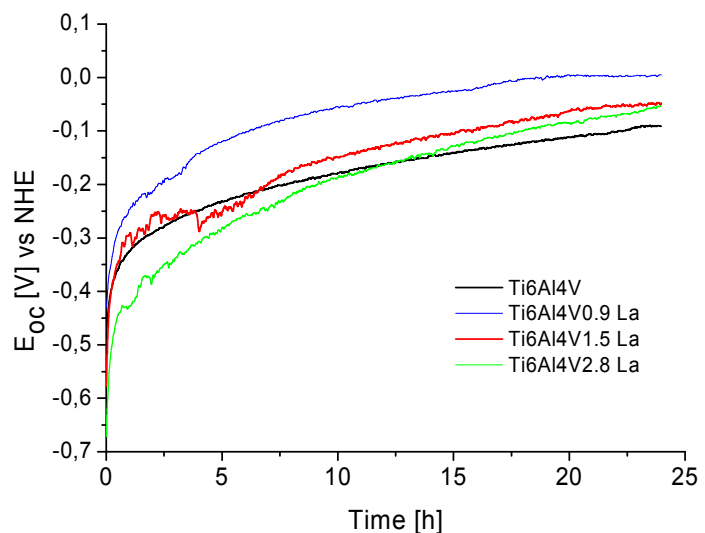


Abb. 34: Ruhepotentiale der verschiedenen Titanlegierungen in 1,5%iger NaCl-Lösung gemessen über 24 h

innerhalb der ersten 1-2 h deutlich stärker ausgeprägt ist, werden nach 24 h positivere Werte

erreicht. In künstlichem Speichel wurde ein ähnliches Verhalten der Legierungen beobachtet. Auch hier verschob sich das Ruhepotential mit der Zeit zu positiveren Werten. Allerdings führt die geänderte Elektrolytzusammensetzung zu einer veränderten Passivschichtbildung, die sich darin äußert, dass auch nach 24 h noch eine kontinuierliche Änderung des Ruhepotentials beobachtet wird (Abb. 35). Der Zusatz von Fluorid-Ionen hat einen sehr deutlichen Einfluss auf das Ruhepotential der Legierungen.

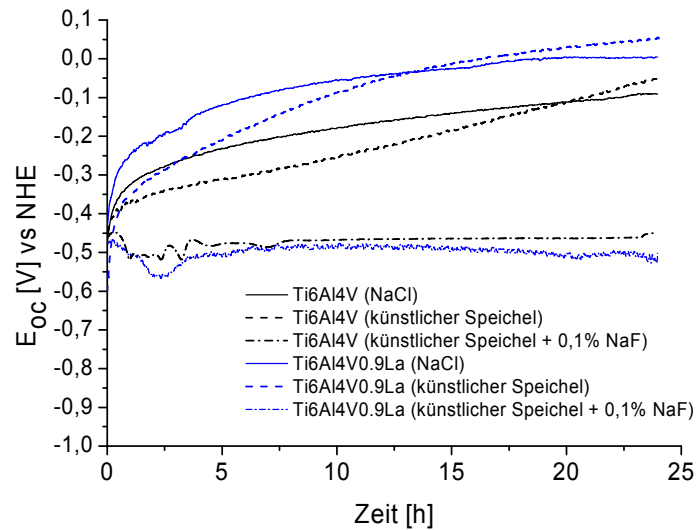


Abb. 35: Ruhepotentiale der Legierungen Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0.9La gemessen in verschiedenen Medien über 24 h

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Messungen wurde nun eine Verschiebung des Ruhepotentials hin zu negativeren Werten gemessen. Die Ruhepotentiale stabilisierten sich auf diesem niedrigeren Wert, was auf eine Unterdrückung der Passivschichtbildung hindeutet (Abb. 35). Ein ähnliches Verhalten wurde auch von Yamazoe et al. [41] beobachtet. Der Wert, der sich für das Ruhepotential einstellt, ist auch von der Fluorid-Konzentration und dem pH-Wert der Lösung abhängig [30].

4.6.1.2 Potentiodynamische Polarisation

(a) *Gegossene Legierungen*

Um den Einfluss des Lanthangehaltes auf die Korrosionseigenschaften der neuen Automatentitan-Legierungen genauer zu untersuchen, wurden potentiodynamische Polarisationsmessungen durchgeführt.

Während die Standardlegierung Ti 6Al 4V einen weiten Passivbereich aufweist und erst bei einem Potential von etwa 2 V einen Anstieg in der Stromdichte zeigte, wurden für alle lanthanhaltigen Legierungen zwei Aktiv-Passiv-Übergänge beobachtet

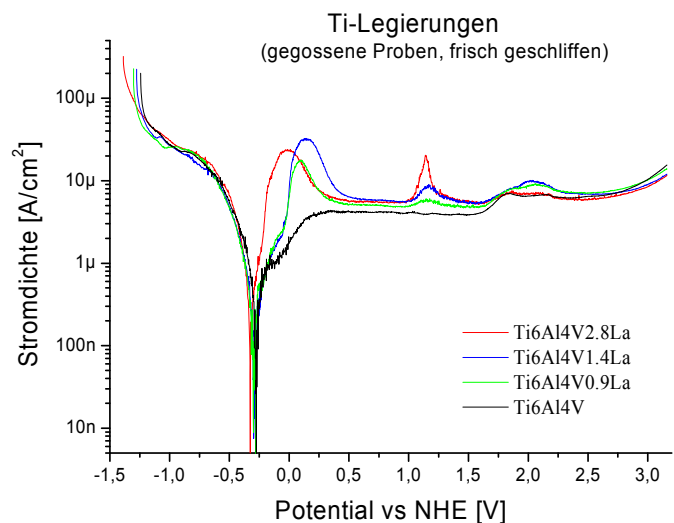


Abb. 36: Stromdichte-Potential-Kurven der verschiedenen Titanlegierungen gemessen in 1,5%iger NaCl-Lösung

(Abb. 36). Da der Anstieg der Stromdichten sich mit dem La-Gehalt erhöhte, wurde vermutet, dass es sich bei der Reaktion um die Auflösung von Lanthan handelt. Dies konnte durch analytische Untersuchungen (ICP-OES) der Elektrolytlösung nach Aufnahme einer potentiodynamischen Polarisationskurve durch Nachweis gelöster Lanthan-Ionen bestätigt werden.

Die Ausbildung der Passivschicht in künstlichem Speichel spiegelt sich auch in den potentiodynamischen Polarisationsmessungen wider. Sowohl für die Standardlegierung als auch für die lanthanhaltige Legierung wurde eine deutliche Verschiebung des freien Korrosionspotentials zu positiveren Werten und eine deutlich spätere Zunahme der Stromdichte beobachtet (Abb. 37, blaue Linien). Der Aktiv-Passiv-Übergang, der bei der lanthanhaltigen Legierung in der 1,5%igen NaCl-Lösung beobachtet wurde, trat in künstlichem Speichel nicht auf. Dies deutet auf unterschiedliche Oberflächenreaktionen in den verschiedenen Elektrolytsystemen hin. Sowohl die Standardlegierung als auch die neue lanthanhaltige Legierung zeigten in dem künstlichen Speichel, dem 0,1% NaF zugesetzt wurden, eine deutlich erhöhte Korrosionsaktivität (Abb. 37, rote Kurven). Die gemessenen Stromdichten lagen um mehr als eine Größenordnung höher

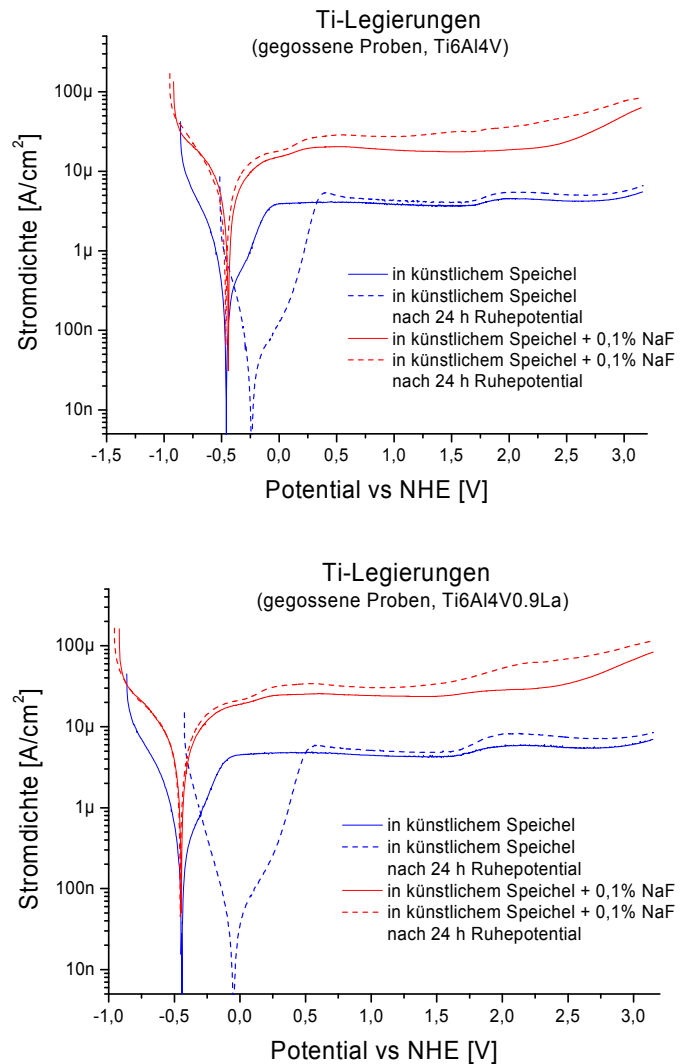


Abb. 37: Stromdichte-Potential-Kurven der Titanlegierungen Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0,9La gemessen in künstlichem Speichel ohne und mit 0,1% NaF

als in fluorid-freien Elektrolytsystemen und sie nahmen auch nach längerer Einwirkdauer des Elektrolyten (nach 24-stündiger Ruhepotentialmessung) zu. Es konnte sich also keine Passivschicht ausbilden, was auch durch ein unverändertes freies Korrosionspotential im Vergleich der Kurven nach 30 min und 24 h Ruhepotentialmessung bestätigt wird.

In Abb. 38 sind nochmals die Stromdichte-Potentialkurven der Standardlegierung Ti 6Al 4V und der lanthanhaltigen Automatentitanlegierung Ti 6Al 4V 0.9La gemessen in fünf verschiedenen Medien nach jeweils 30-minütiger Ruhepotentialmessung gegenübergestellt.

Deutliche Unterschiede ergeben sich nur in den rein chloridhaltigen Lösungen. Während bei der Standardlegierung Ti 6Al 4V bis zu einem Potential von 1,7 V bzw. 2 V nur eine gleichmäßig geringe Stromdichte von 3-4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu messen ist, zeigt die neue lanthanhaltige Titanlegierung zwei Aktiv-Passiv-Übergänge. Einen sehr deutlichen Übergang bei etwa 0 V und einen geringeren bei etwa 1 V, wobei der erste Aktivbereich in der 10%igen CaCl_2 -Lösung noch etwas näher am Ruhepotential liegt als in der 1,5%igen NaCl -Lösung.

Da beide Übergänge in ihrem Ausmaß vom Lanthangehalt abhängen (Abb. 36), wird angenommen, dass sie mit einer Auflösung frei zugänglicher Lanthanpartikel an der Oberfläche zusammenhängen. In 0,25 molarer Schwefelsäure wird sowohl für die neue Automaten-titanlegierung als auch die Standardlegierung Ti 6Al 4V ein Aktiv-passiv-Übergang in der Nähe des Ruhepotentials beobachtet. Die gemessenen Stromdichten liegen in der Nähe des Ruhepotentials noch über denen in künstlichem Speichel mit NaF-Zusatz. Der Passivstrom ist dann aber über den weiteren Potentialbereich deutlich geringer. Aus den Stromdichte-Potentialkurven kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Analyse der Korrosionsstrom (in A) ermittelt werden [42], [43]. Daraus kann bei bekannter Elektrodenfläche (in cm^2), sowie Dichte der Legierungen (in g/cm^3) nach folgender Formel [44] eine mittlere Abtragsrate berechnet werden, wobei der Faktor K (= 3272) die Umrechnung der Korrosionsrate C_r von cm/s in mm/a dividiert durch die Faradaykonstante beinhaltet.

$$C_r = I_{\text{corr}} * K * EW / (\rho * A) \quad [\text{mm}/\text{a}]$$

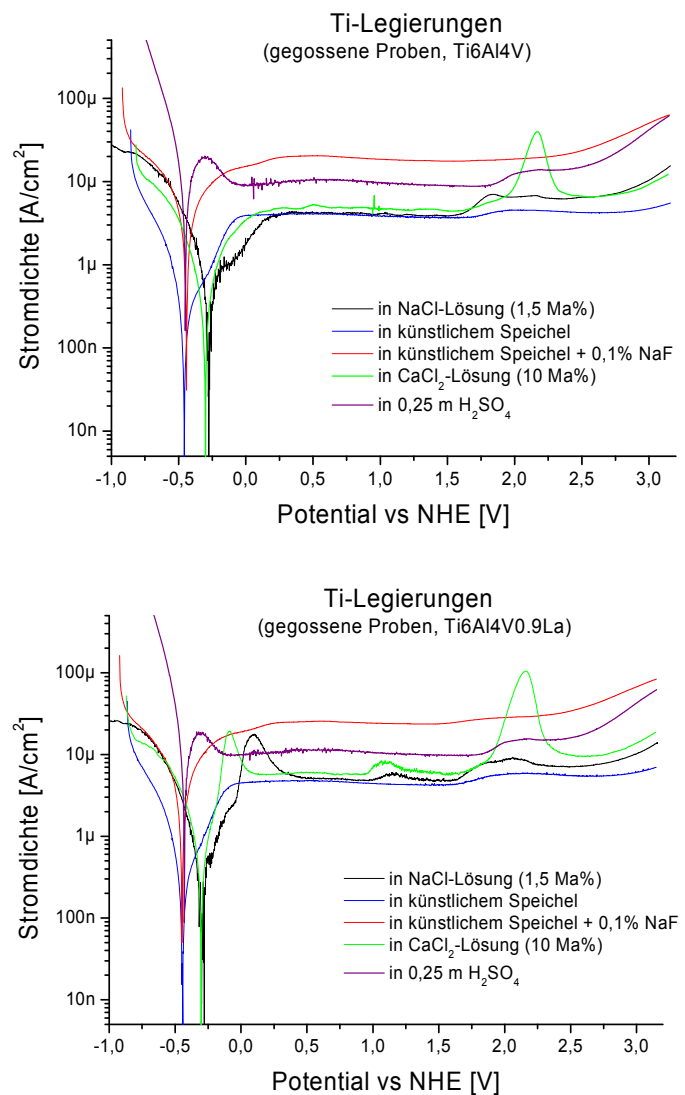


Abb. 38: Stromdichte-Potential-Kurven der Titanlegierungen Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0.9La gemessen in fünf verschiedenen Elektrolyten nach 30 min Ruhepotential

Das Equivalentgewicht EW ergibt sich aus der Molmasse der Legierung dividiert durch die Zahl der Elektronen, die beim Korrosionsprozess freigesetzt werden. Abb. 39 zeigt die ermittelten mittleren Abtragsraten für drei verschiedene Legierungen für die fünf untersuchten Medien. In chloridhaltigen Lösungen und in künstlichem Speichel verhalten sich alle Titanlegierungen sehr korrosionsstabil.

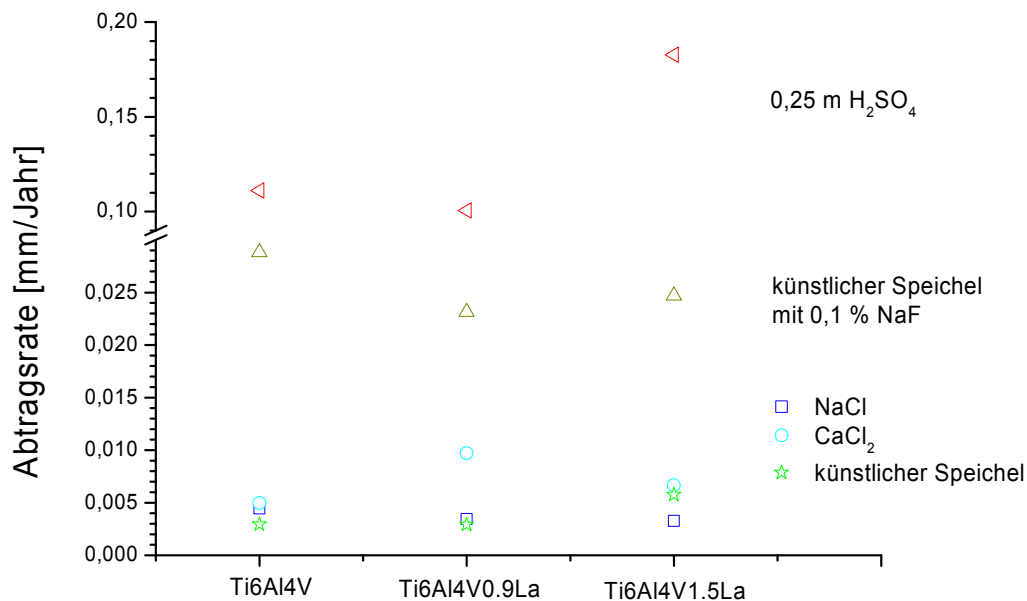


Abb. 39: Ermittelte Korrosionsraten für die Standardlegierung Ti 6Al 4V und zwei lanthanhaltige Legierungen aus den gemessenen Stromdichte-Potentialkurven in fünf verschiedenen Medien

Die Korrosionsstromdichte liegt im Bereich von wenigen μA und die ermittelten Abtragsraten damit unterhalb von 0,01 mm/Jahr. Der Zusatz von Fluorid-Ionen im künstlichen Speichel erhöht die Abtragsraten auf Werte um 0,02 – 0,03 mm/Jahr, wobei die Berechnung nur zutreffend ist, wenn es sich um einen gleichmäßigen Flächenabtrag handelt. Die 0,25 molare Schwefelsäure stellt deutlich das aggressivste Medium für alle Titanlegierungen dar. Die ermittelte Abtragsrate liegt mit 0,1 bis 0,18 mm/Jahr mehr als zehnmal so hoch wie in den chlorid-haltigen Medien.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die neuen lanthanhaltigen Legierungen, bis auf den Aktiv-Passiv-Übergang in rein chlorid-haltigen Lösungen, ein ähnliches Korrosionsverhalten zeigen wie die Standardlegierung.

(b) *Gestauchte Legierungen*

Zunächst wurde der Einfluss der Umformungsgeschwindigkeit und der Wärmenachbehandlung auf die Korrosionseigenschaften der bei 1050°C umgeformten Legierungen untersucht. Abb. 40 zeigt die in 1,5%iger NaCl-Lösung gemessenen Stromdichte-Potentialkurven für die Standardlegierung Ti 6Al 4V (oben) sowie zwei der neuen lanthanhaltigen Automatentitanlegierungen Ti 6Al 4V 0.9La (Mitte) und Ti 6Al 4V 1.5La (unten). Alle Messungen wurden nach 30-minütigem Elektrolytkontakt begonnen. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Legierungen. Während die Standardlegierung über den gesamten Potentialbereich nur sehr geringe Stromdichten aufweist, zeigen die lanthanhaltigen Legierungen in vielen Fällen deutliche Aktivierungsbereiche. Es kann dabei kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Umformgeschwindigkeit bzw. Wärmenachbehandlung und Korrosionseigenschaften aufgestellt werden. Insgesamt scheint eine Wärmenachbehandlung die Korrosionseigenschaften der lanthanhaltigen Legierungen zu verbessern. Insbesondere bei der Legierung Ti 6Al 4V 1.5La bleiben die Stromdichten für die nach der Umformung wärmenachbehandelten Proben im gesamten Potentialbereich sehr gering. Es wird kein

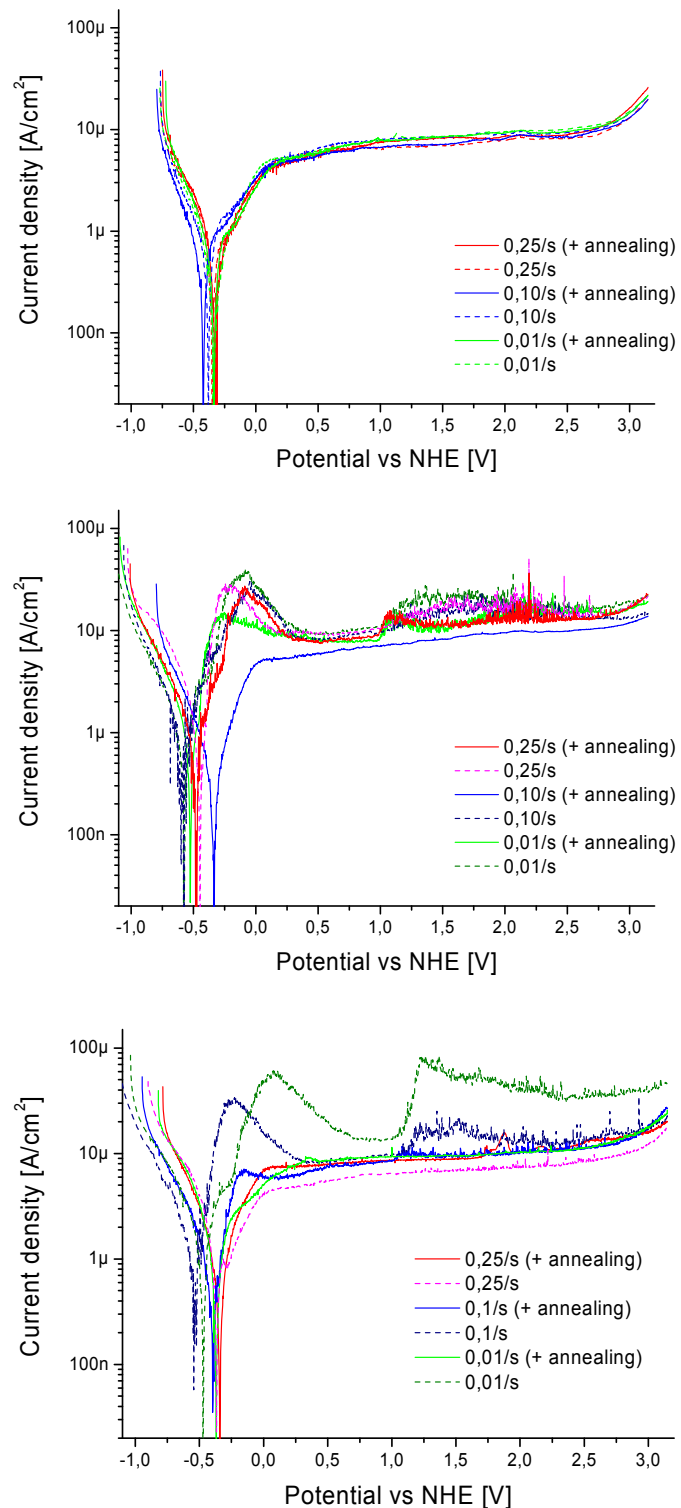


Abb. 40: Stromdichte-Potentialkurven der bei 1050°C umgeformten Legierungen in 1,5%iger NaCl-Lösung; oben: Ti 6Al 4V, Mitte: Ti 6Al 4V 0.9La, unten: Ti 6Al 4V 1.5La

Aktiv-Passiv-Übergang in der Nähe des Ruhepotentials beobachtet. Demgegenüber weisen die mit mittlerer und langsamer Geschwindigkeit umgeformten Proben, die keiner weiteren Wärmenachbehandlung unterzogen wurden, zwei Aktivierungsbereiche auf, die auch deutlich höhere Stromdichten zeigen als die gegossenen Proben. Auffällig ist insbesondere der breite Aktivierungsbereich ab ca. 1,2 V (Abb. 40, unten). Für die Legierung Ti 6Al 4V 0.9La lässt sich kein ähnlicher Zusammenhang wie für die Legierung mit 1,5% Lanthan finden. Hier weisen bis auf eine Probe alle größere Aktivierungsbereiche auf. Die Stromdichten sind aber, vor allem im Bereich ab 1,2 V, deutlich niedriger als bei der Legierung mit dem größeren Lanthangehalt.

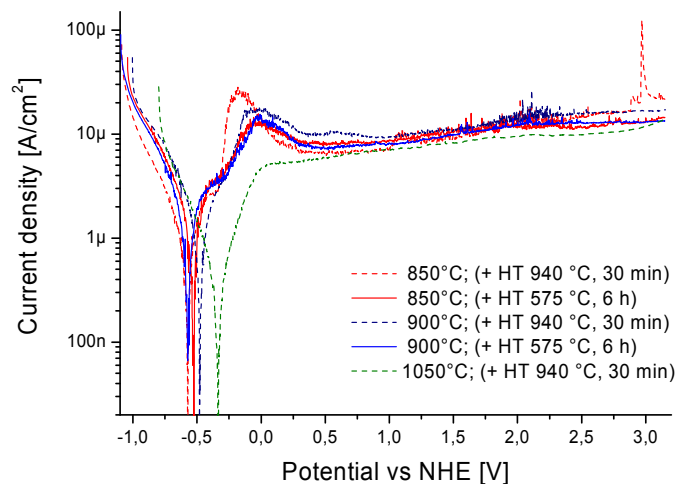
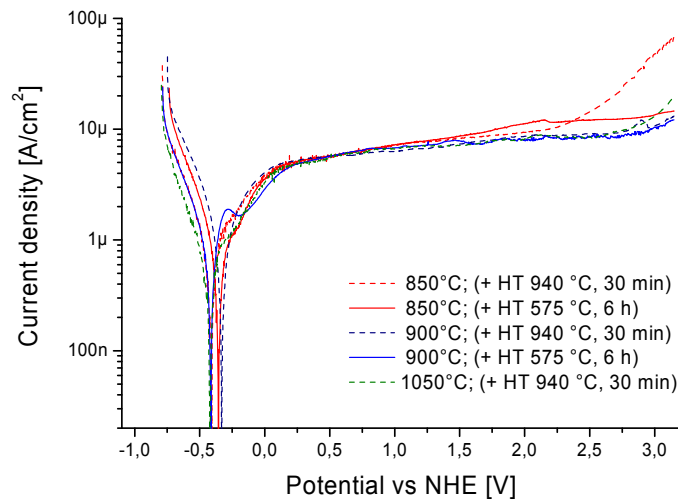
Tab. 6: Vickers-Härten (HV2/10) der bei 1050°C mit verschiedenen Geschwindigkeiten umgeformten Legierungen

Werkstoff	Umformung	V (Umform)/s	Wärmebehandlung	Mittelwert
Ti64 ELI	1050°C	0,25	940°C/30min	336,0
Ti64 ELI	1050°C	0,25	-	338,5
Ti64 ELI	1050°C	0,1	940°C/30min	338,0
Ti64 ELI	1050°C	0,1	-	341,3
Ti64 ELI	1050°C	0,01	940°C/30min	371,5
Ti64 ELI	1050°C	0,01	-	352,5
Ti 6Al 4V 0,9La	1050°C	0,25	940°C/30min	328,5
Ti 6Al 4V 0,9La	1050°C	0,25	-	319,0
Ti 6Al 4V 0,9La	1050°C	0,1	940°C/30min	407,5
Ti 6Al 4V 0,9La	1050°C	0,1	-	315,3
Ti 6Al 4V 0,9La	1050°C	0,01	940°C/30min	321,5
Ti 6Al 4V 0,9La	1050°C	0,01	-	324,0
Ti 6Al 4V 1,5La	1050°C	0,25	940°C/30min	386,5
Ti 6Al 4V 1,5La	1050°C	0,25	-	363,5
Ti 6Al 4V 1,5La	1050°C	0,1	940°C/30min	354,8
Ti 6Al 4V 1,5La	1050°C	0,1	-	337,0
Ti 6Al 4V 1,5La	1050°C	0,01	940°C/30min	392,8
Ti 6Al 4V 1,5La	1050°C	0,01	-	315,0

Um zu klären, woher dieses unterschiedliche Verhalten kommt, wurden Härtemessungen an allen umgeformten Proben durchgeführt. Tab. 6 zeigt die Zusammenstellung der gemessenen Werte. Die Standardlegierung Ti 6Al 4V, die unabhängig von der Umformgeschwindigkeit und Wärmenachbehandlung gleichmäßig niedrige Stromdichten im gesamten Potentialbereich zeigt, weist in den meisten Fällen eine Vickers-Härte (HV2/10) um 340 auf. Bei den lanthanhaltigen Legierungen treten demgegenüber viel größere Unterschiede in den Härtewerten auf. Bei der Legierung Ti 6Al 4V 0.9La liegt die Härte der Proben, welche deutliche Aktivierungsbereiche in den Stromdichte-Potentialkurven zeigten, unter 330 HV2/10. Nur eine Probe weist mit einem Wert von 407 eine deutlich größere Härte auf. Diese

Probe zeigte auch als einzige keine Aktivierungsbereiche in den Stromdichte-Potentialkurven. Auch bei der Legierung Ti 6Al 4V 1.5La weisen die Proben, bei denen über den gesamten Potentialbereich nur geringe Stromdichten gemessen wurden, mit 355 – 393 HV2/10 höhere Härten auf als die Proben mit den deutlichen Aktivierungsbereichen (315 – 337 HV2/10). Es zeigt sich also ein Zusammenhang zwischen der Härte der Legierungen und ihren Korrosionseigenschaften. Es bleibt allerdings noch zu klären, warum einige Proben sehr viel härter sind als andere des gleichen Legierungstyps.

In einer weiteren Messreihe wurde der Einfluss der Umformtemperatur und der Wärmenachbehandlung bei mittlerer Umformgeschwindigkeit (0,1/s) untersucht. Abb. 41 zeigt die gemessenen Stromdichte-Potentialkurven für die Legierungen Ti 6Al 4V (oben) und Ti 6Al 4V 0.9La (unten). Die Standardlegierung zeigt unabhängig von der Umformtemperatur oder der Wärmenachbehandlungsroutine über den gesamten anodischen Potentialbereich gleichmäßig niedrige Stromdichten von wenigen $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Der Anstieg der Stromdichte bei Potentialen $> 2 \text{ V}$ für die bei 850°C umgeformte Probe, die bei 940°C lösungsgelüht wurde, ist auf einen kleinen Lunker zurückzuführen, der beim Anschleifen der Oberfläche vor der Messung „freigelegt“ wurde.



Gleiches gilt für die Stromspitzen, die bei ca. 3 V bei der entsprechenden lanthanhaltigen Probe gemessen wurden. Die lanthanhaltigen Legierungen, die bei 850 bzw. 900°C umgeformt wurden, zeigen alle einen Aktivierungsbereich in der Nähe des Ruhepotentials (Abb. 41). Der zweite Aktivierungsbereich tritt bei den nach der Umformung wärmebehandelten Proben nicht auf. Dieser wurde nur bei nicht wärmenachbehandelten Proben beobachtet (Abb. 40). Die Härtewerte (HV10/30) der bei niedrigeren Temperaturen umgeformten Proben lagen alle in einem

Abb. 41: Stromdichte-Potentialkurven der mit 0,1/s bei verschiedenen Temperaturen umgeformten Proben; oben: Ti 6Al 4V; unten: Ti 6Al 4V 0.9La

ähnlichen Bereich. Für die Standardlegierung Ti 6Al 4V wurden Werte im Bereich von 295 – 324 und für die Legierung Ti 6Al 4V 0.9La im Bereich von 309 – 320 gemessen.

Ein Vergleich der Stromdichte-Potentialkurven der thermomechanisch umgeformten Proben gemessen in 1,5%iger NaCl-Lösung mit denen der gegossenen Proben der gleichen Legierung zeigt für die neuen lanthanhaltigen Legierungen deutliche Unterschiede. Während bei den gegossenen Legierungen zwei bis drei begrenzte Aktivierungsbereiche auftraten (Abb. 36), weisen die thermomechanisch behandelten Legierungen ein bis zwei deutlich breitere Bereiche auf, die zudem von einer möglichen Wärmenachbehandlung der Proben abhängig sind.

(c) Vergleich gegossene und gestauchte Legierungen

Im folgenden Kapitel werden Stromdichte-Potentialkurven von gegossenen Legierungen mit denen von gestauchten Legierungen direkt verglichen. Die gestauchten Legierungen wurden bei 1050°C mit einer Geschwindigkeit von 0,1/s umgeformt und keiner weiteren thermischen Nachbehandlung unterzogen. Alle Stromdichte-Potentialkurven wurden nach 30 minütiger Ruhepotentialmessung aufgenommen. In Abb. 42 sind die Ergebnisse der Untersuchungen in 10%iger CaCl₂-Lösung (oben) und in 0,25 molarer Schwefelsäure (unten) dargestellt. Wie in der 1,5%igen NaCl-Lösung so zeigen sich auch in der 10%igen CaCl₂-Lösung deutliche Unterschiede im Korrosionsverhalten der gegossenen und gestauchten Legierungen. Während bei den gegossenen lanthanhaltigen Legierungen drei Aktivitätsbereiche beobachtet werden, zeigen die gestauchten Legierungen nur einen breiteren Aktivitätsbereich in der Nähe des Ruhepotentials. Die

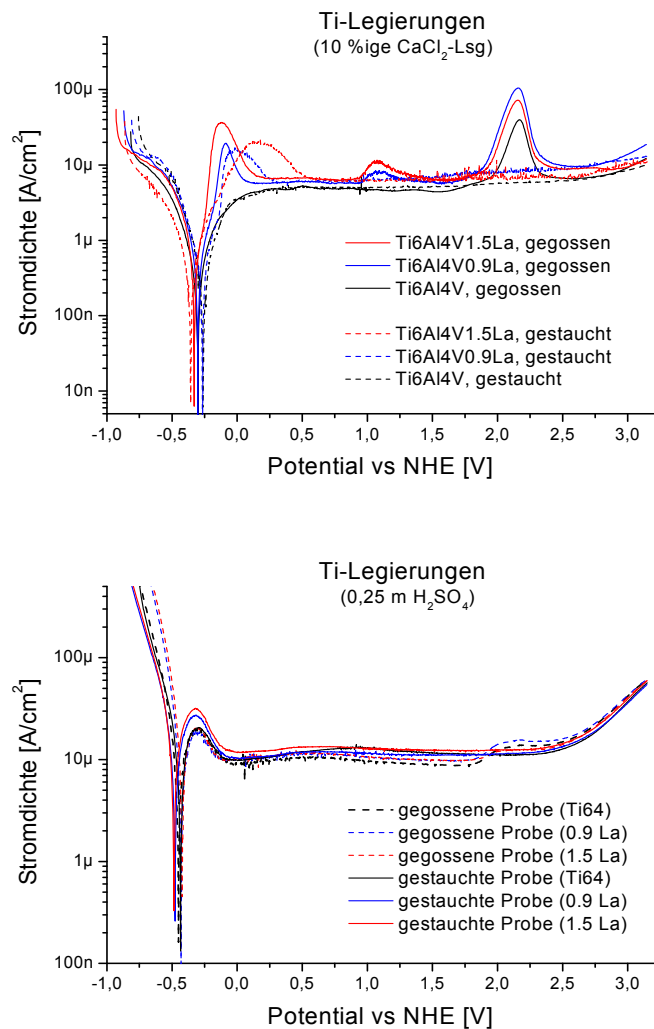


Abb. 42: Stromdichte-Potentialkurven gegossener und gestauchter Legierungen gemessen in 10%iger CaCl₂-Lösung (oben) und in 0,25 molarer Schwefelsäure (unten)

Standardlegierung Ti 6Al 4V weist nur im gegossenen Zustand einen Aktivitätsbereich bei 2 – 2,5 V auf. Im umgeformten Zustand verhält sie sich im gesamten untersuchten Potentialbereich passiv. In 0,25 molarer Schwefelsäure sind keine so deutlichen Unterschiede im Korrosionsverhalten der gegossenen und gestauchten Legierungen zu beobachten (Abb. 42, unten). Für alle Legierungen werden deutliche höhere Stromdichten am Ruhepotential gemessen als in den übrigen untersuchten Medien (siehe auch Abb. 38). Dabei liegen die Werte für die gestauchten Proben etwas höher als die der gegossenen Legierungen und die lanthanhaltigen Legierungen weisen einen etwas höheren Aktiv-Passiv-Übergang auf als die Standardlegierung. Mit Hilfe von impedanzspektroskopischen Untersuchungen und Rasterkelvinsondenmessungen soll versucht werden, den Einfluss der Probenbehandlung und damit der Mikrostruktur auf die Korrosionseigenschaften näher aufzuklären.

4.6.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie liefert Hinweise auf die Reaktionen, die an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche stattfinden. Damit lassen sich Passivschichtbildungen und Auflösungs Vorgänge verfolgen.

(a) Gegossene Legierungen

Abb. 43 zeigt als Beispiel die Impedanzspektren der Automatentitanlegierung Ti 6Al 4V 0.9La, die nach einer 30-minütigen Ruhepotentialmessung über einen Zeitraum von ca. 4 h in künstlichem Speichel und künstlichem Speichel mit Zusatz von 0,1% NaF gemessen wurden. Es sind jeweils die Bode- und Nyquist-Plots dargestellt. Die Impedanz bei hohen Frequenzen entspricht dem Elektrolytwiderstand. Der Wert bei kleinen Frequenzen steht im Zusammenhang mit den Reaktionen an der Metalloberfläche. In künstlichem Speichel zeigen die Impedanzkurven zu kleineren Frequenzen hin einen linearen Anstieg und der Impedanzwert nimmt bei kleinen Frequenzen mit der Zeit zu. Die Werte liegen bei mehr als $100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Auch der Phasenwinkel, der zunächst bei etwa 60° liegt, steigt an (Abb. 43, oben). Dieses Verhalten deutet auf die Ausbildung einer Passivschicht an der Oberfläche hin, die das Metall vor Korrosion schützt. Ein solches Verhalten wird auch von Mareci et al. diskutiert, die Untersuchungen über 7 Tage in künstlichem Speichel durchführten [45]. Noch deutlicher zeigt sich dieses Verhalten im Nyquist-Plot an der zunehmenden Linearität der Kurven, die ein zunehmendes kapazitives Verhalten des Systems widerspiegelt. Wird dem künstlichen Speichel Fluorid zugesetzt, so tritt im elektrochemischen Verhalten des Systems eine deutliche Änderung auf. In den Impedanzspektren macht sich dies in einem deutlich niedrigeren Impedanzwert von nur noch etwa $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und einem stark abnehmenden Phasenwinkel bei niedrigen Frequenzen bemerkbar. Im Gegensatz zu den Spektren im künstlichen Speichel ohne Fluorid-Zusatz nimmt der Impedanzwert nun mit der Zeit ab, was insbesondere im Nyquist-Plot (Abb. 43, unten) deutlich wird. Der Nyquist-Plot zeigt zudem zunehmend halbkreisförmige Kurven, was auf ein zunehmend resistives Verhalten des Korrosionssystems hinweist. Die Impedanzmessungen zeigen damit, dass bei Anwesenheit

von Fluorid-Ionen der korrosive Angriff am Metall die vorherrschende Reaktion ist, während sich ohne Fluorid-Ionen in dem künstlichen Speichel eine Passivschicht ausbilden kann.

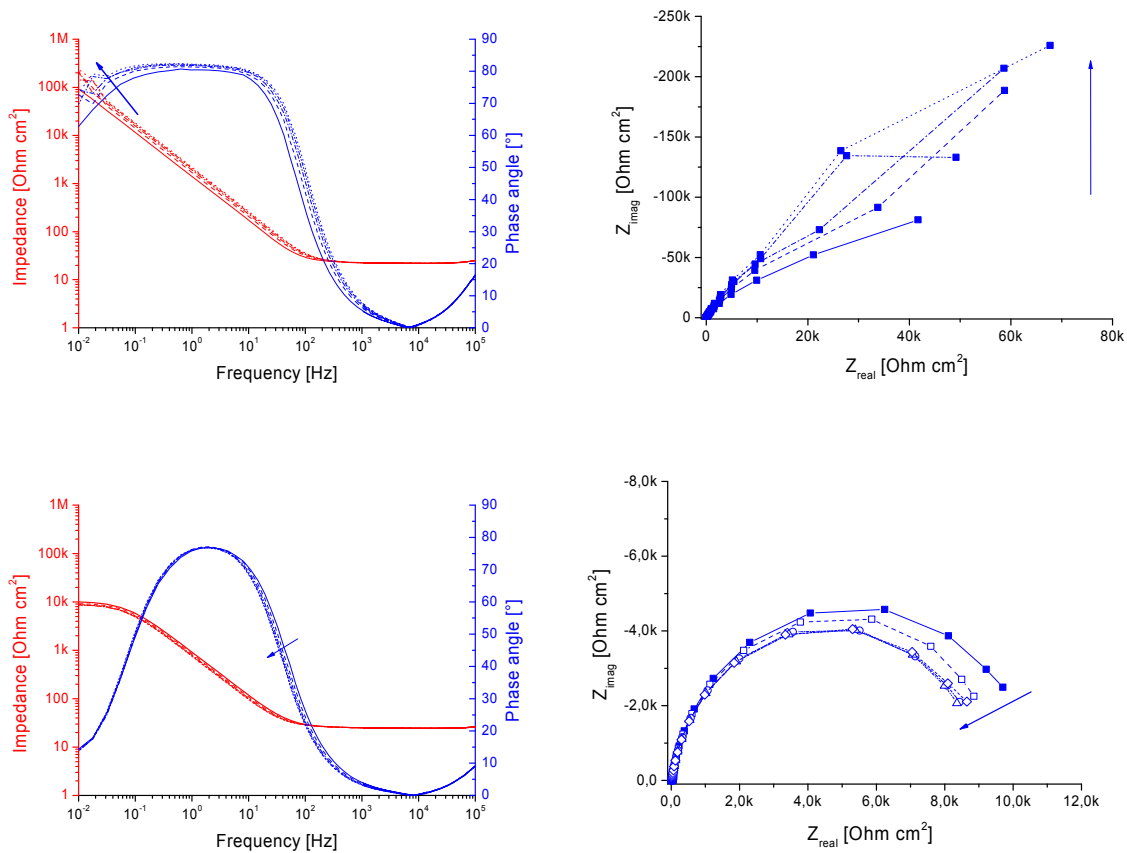


Abb. 43: Impedanzspektren der Legierung Ti 6Al 4V 0.9La gemessen in künstlichem Speichel (oben) und künstlichem Speichel mit 0,1% NaF (unten). links: Bode-Plots; rechts: Nyquist-Plots

Die Ruhepotentialmessungen zeigten, dass die Passivschichtbildung in künstlichem Speichel auch nach 24 h noch nicht abgeschlossen ist, denn es wurde immer noch eine Änderung des Ruhepotentials mit der Zeit beobachtet (Abb. 35). Um zu untersuchen, welchen Einfluss eine ausgebildete Passivschicht auf die Impedanz der Legierungen hat, wurden entsprechende EIS-Messungen nach der 24-stündigen Ruhepotentialmessung und anschließender Aufnahme der Stromdichte-Potentialkurve (d.h. Oxidation der Legierungsoberfläche bei >3 V) durchgeführt. Abb. 44 zeigt die in künstlichem Speichel und künstlichem Speichel mit 0,1% NaF gemessenen Impedanzspektren für die Legierung Ti 6Al 4V 0.9La, die 30 Minuten nach Beendigung der potentiodynamischen Polarisationsmessung über einen Zeitraum von 2 h bzw. 4 h gemessen wurden. Die nun ausgebildete Passivschicht zeigt sich deutlich an der um eine Größenordnung größeren Impedanz und dem über einen weiten Bereich gemessenen Phasenwinkel von mehr als 80° (Abb. 44, oben). Im Nyquist-Plot ergibt sich nun eine Gerade, die für ein rein kapazitives System typisch ist. Auch im fluoridhaltigen künstlichen Speichel liegt die Impedanz nach Oxidation der Oberfläche bei Werten deutlich über $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und zeigt zu kleinen Frequenzen hin einen linearen Anstieg (Abb. 44, unten) statt eines Plateaus

(Abb. 43, unten). Die Phasenwinkel bei kleinen Frequenzen sind gegenüber der nicht voroxidierten Probe mit $60 - 70^\circ$ in einem Bereich, der für überwiegend kapazitive Eigenschaften des Systems spricht. Mit der Zeit sinkt der Impedanzwert in dem fluoridhaltigen künstlichen Speichel allerdings wieder ab, was darauf hindeutet, dass das Fluorid dazu in der Lage ist, die Passivschicht zu zerstören.

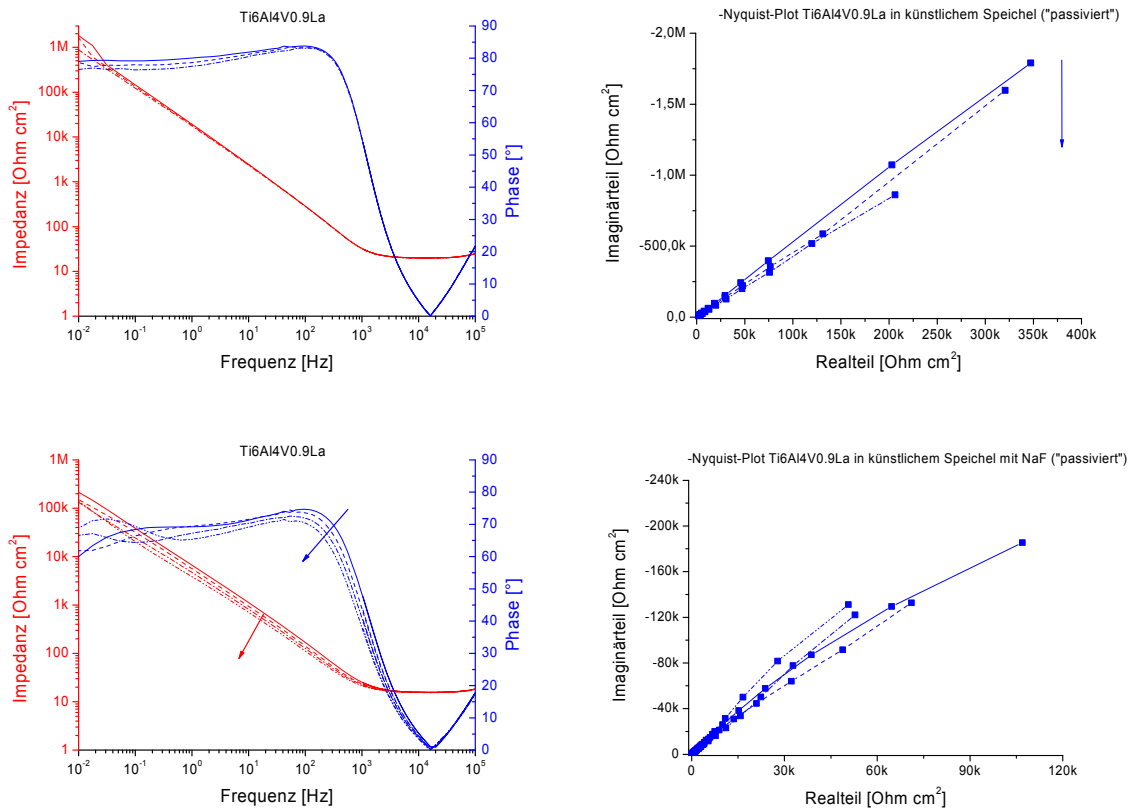


Abb. 44: Impedanzspektren der Legierung Ti 6Al 4V 0.9La gemessen in künstlichem Speichel (oben) und künstlichem Speichel mit 0,1% NaF (unten) nach 24 h Ruhepotentialmessung und Messung der Stromdichte-Potentialkurve. links: Bode-Plots; rechts: Nyquist-Plots

Der Vergleich der neuen Automatenlegierung mit der Standardlegierung Ti 6Al 4V (Abb. 45) macht deutlich, dass beide Legierungen in den Medien ein gleichartiges Verhalten zeigen. Bei der Standardlegierung werden etwas höhere Impedanzwerte gemessen, was auf geringfügig bessere Korrosionseigenschaften hinweist.

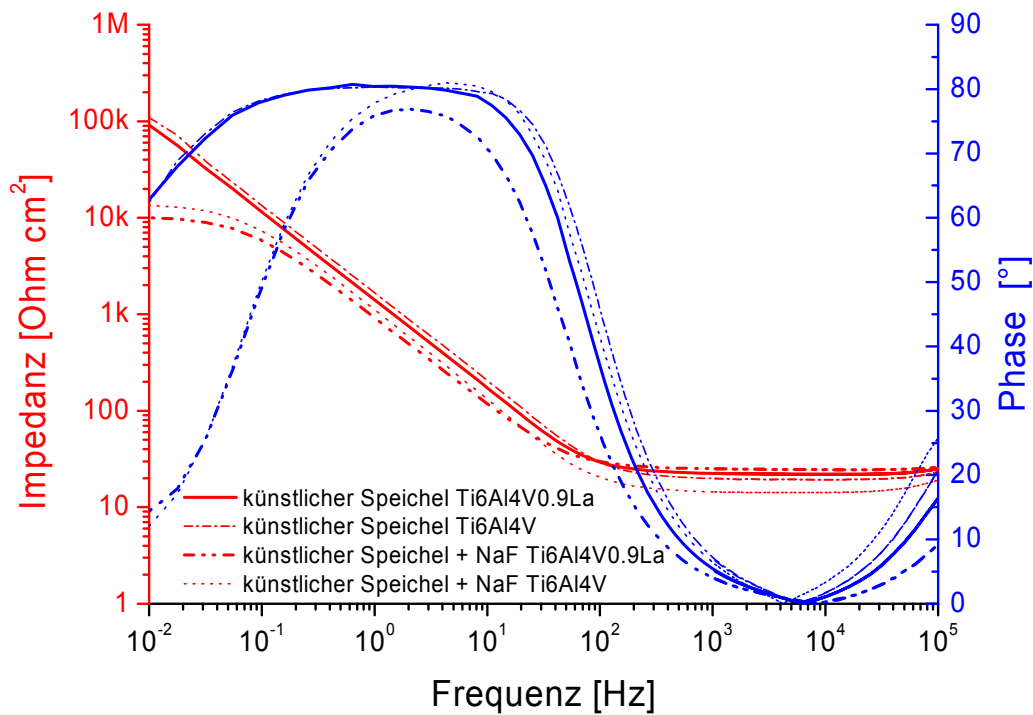


Abb. 45: Vergleich der Impedanzspektren der Legierungen Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0.9La gemessen in künstlichem Speichel mit und ohne 0,1% NaF

(b) Gestauchte Legierungen

Die Impedanzspektroskopischen Untersuchungen der gestauchten Titanlegierungen erfolgten wie die potentiodynamischen Polarisationsmessungen in 1,5%iger NaCl-Lösung. Es wurden wiederum Serienmessungen über einen Zeitraum von 4 h aufgenommen. In Abb. 46 sind die Spektrenserien für die Legierung Ti 6Al 4V 1.5La, die bei 1050°C mit einer Geschwindigkeit von 0,25/s umgeformt wurde, dargestellt. Der Verlauf der Impedanzkurven und der Phasenwinkel ist für beide Proben sehr ähnlich. Ein wesentlicher Einfluss der Wärmenachbehandlungstemperatur kann nicht festgestellt werden. Der Phasenwinkel bei kleinen Frequenzen steigt für die wärmenachbehandelte Probe etwas stärker an als für die nicht wärmenachbehandelte Probe. Insgesamt ist der Verlauf der Impedanzkurven mit dem anderer Titanlegierungen, gemessen in 0,9%iger NaCl-Lösung [46] oder anderen chloridhaltigen Elektrolyten wie z. B. Hanks-Lösung, vergleichbar [47], [48]. Die beiden Proben der mit 0,25/s umgeformten Legierung Ti 6Al 4V 1.5La zeigten auch in den Stromdichtepotentialkurven (Abb. 40) nur geringe Aktivitäten und damit ein ähnliches Verhalten.

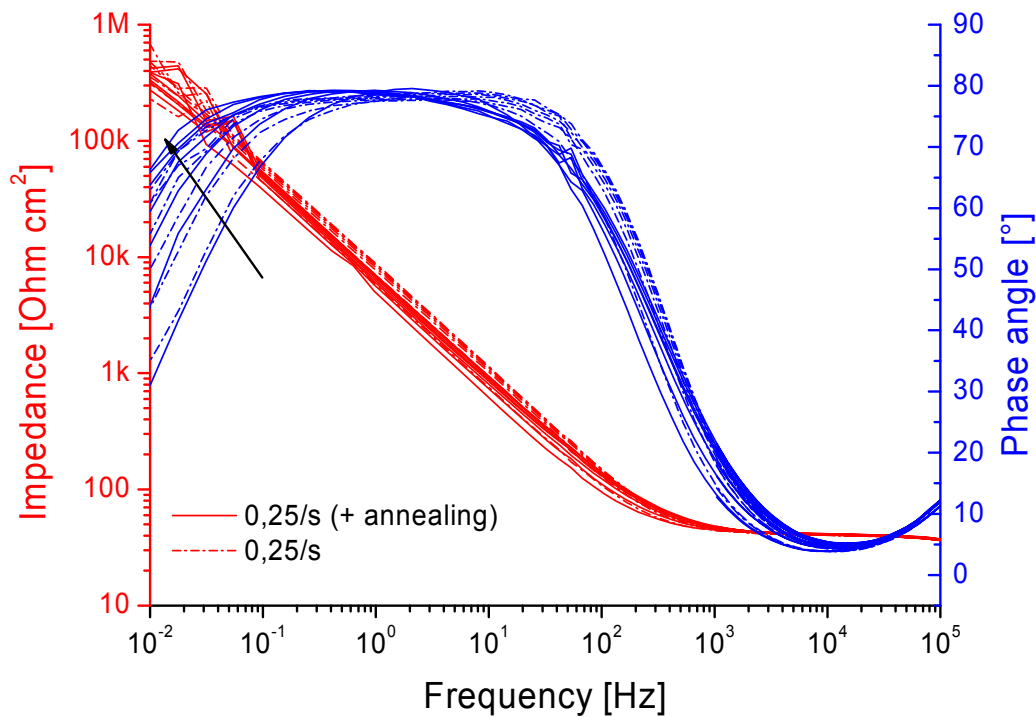


Abb. 46: Impedanzspektren der Legierung Ti 6Al 4V 1.5La gestaut bei 1050°C mit 0,25/s mit und ohne Wärmenachbehandlung bei 940°C gemessen in 1,5%iger NaCl-Lösung; Serienmessung über 4 h

Anders verhielt es sich für die mit 0,1/s umgeformten Proben, bei denen die Wärmenachbehandlung zu deutlich geringeren Aktivitäten in der Nähe des Ruhepotentials führte. In Abb. 47 sind die Impedanzspektren (jeweils erstes und letztes Spektrum der Serie) dieser beiden Proben dargestellt. Trotz der deutlichen Unterschiede in den Stromdichte-Potentialkurven treten in den Impedanzspektren nur geringe Unterschiede auf. Die Änderungen des Phasenwinkels sind deutlicher als die des Impedanzwertes. Es fällt auf, dass bei der wärmenachbehandelten Probe der Betrag des Phasenwinkels bei kleinen Frequenzen mit der Zeit viel stärker ansteigt (von ca. 35° auf ca. 65°) als bei der nicht wärmenachbehandelten Probe (von ca. 41° auf ca. 59°). Dies kann auf ein verändertes Verhalten bei der Passivschichtausbildung hindeuten. Dass die Unterschiede in den Impedanzspektren nur sehr gering ausfallen, kann daran liegen, dass die Messungen mit einer Amplitude von 10 mV um das Ruhepotential ausgeführt wurden und das Verhalten der Legierungen in diesem Bereich noch sehr ähnlich ist.

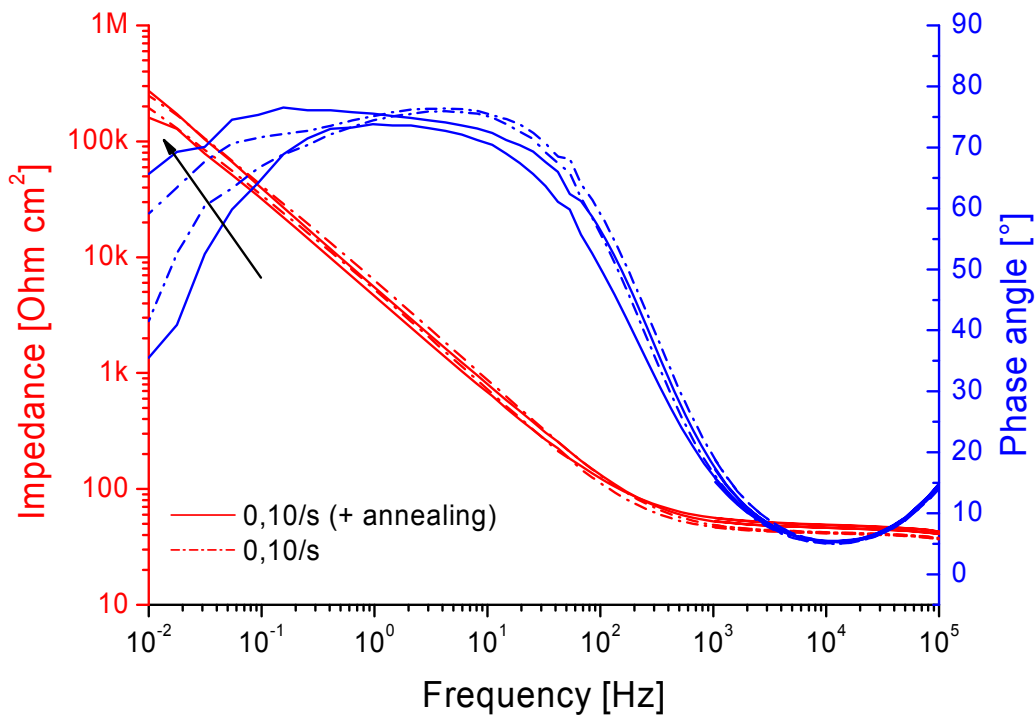


Abb. 47: Impedanzspektren der Legierung Ti 6Al 4V 1.5La gestauchte bei 1050°C mit 0,10/s mit und ohne Wärmenachbehandlung bei 940°C gemessen in 1,5%iger NaCl-Lösung; erstes und letztes Spektrum der Serienmessung über 4 h

(c) *Vergleich gegossene und gestauchte Legierungen*

Der Vergleich der gegossenen und gestauchten Titanlegierungen erfolgte an Untersuchungen in 10%iger CaCl_2 -Lösung und 0,25 m Schwefelsäure. Nach 30 min Elektrolytkontakt wurden die Serienmessungen mit einer Dauer von 4 h gestartet, wobei alle 40 min die Aufnahme eines neuen Spektrums begann.

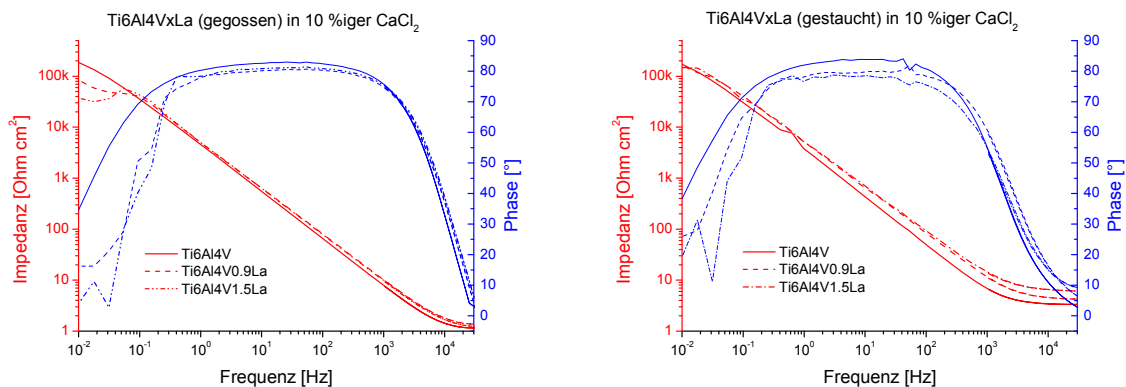


Abb. 48: Impedanzspektren von gegossenen (links) und gestauchten (rechts) Titanlegierungen gemessen in 10%iger CaCl_2 -Lösung, jeweils erstes Spektrum einer Serienmessung

Abb. 48 zeigt das jeweils erste Spektrum der Serienmessungen in der Bode-Darstellung für die gegossenen (links) und gestauchten (rechts) Legierungen. Es ist deutlich erkennbar, dass die lanthanhaltigen Legierungen bei kleinen Frequenzen niedrigere Impedanzwerte und vor allem niedrigere Phasenwinkel aufweisen als die Standardlegierung. Die deutlichen „Sprünge“ in den Phasenwinkeln zeigen auch, dass das System zum Zeitpunkt der Messung noch nicht stabil war. Impedanzen und Phasenwinkel bei kleinen Frequenzen stehen im Zusammenhang mit den Vorgängen direkt an der Legierungsoberfläche. Lanthan besitzt eine deutlich geringere Korrosionsstabilität als die übrigen Legierungsbestandteile. Der geringe Phasenwinkel der lanthanhaltigen Legierungen im Verhältnis zu der Standardlegierung wird daher auf die lokale Auflösung von an der Oberfläche vorliegenden Lanthanpartikeln zurückgeführt.

Im Verlauf einer Serienmessung über 4 h steigt der Phasenwinkel bei niedrigen Frequenzen beständig an und auch der Spektrenverlauf wird ab dem zweiten Spektrum gleichmäßiger und stabiler Abb. 49 (oben). Die Zunahme des Impedanzwertes deutet auf die Ausbildung einer Passivschicht hin. Das untere Diagramm in Abb. 49 zeigt die Nyquist-Plots der ersten und letzten Spektren der Serienmessungen für gegossene und gestauchte Proben der Legierungen Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0.9La. Das Diagramm zeigt, dass die Standardlegierung nach kurzen Eintauchzeiten in den Elektrolyten (1. Spektrum) deutlich bessere Korrosionseigenschaften besitzt als die lanthanhaltige Legierung. Die gegossene und gestauchte Ti 6Al 4V Legierung weisen ein nahezu identisches Verhalten auf. Demgegenüber zeigt die gestauchte Ti 6Al 4V 0.9La Legierung deutlich niedrigere Werte als die

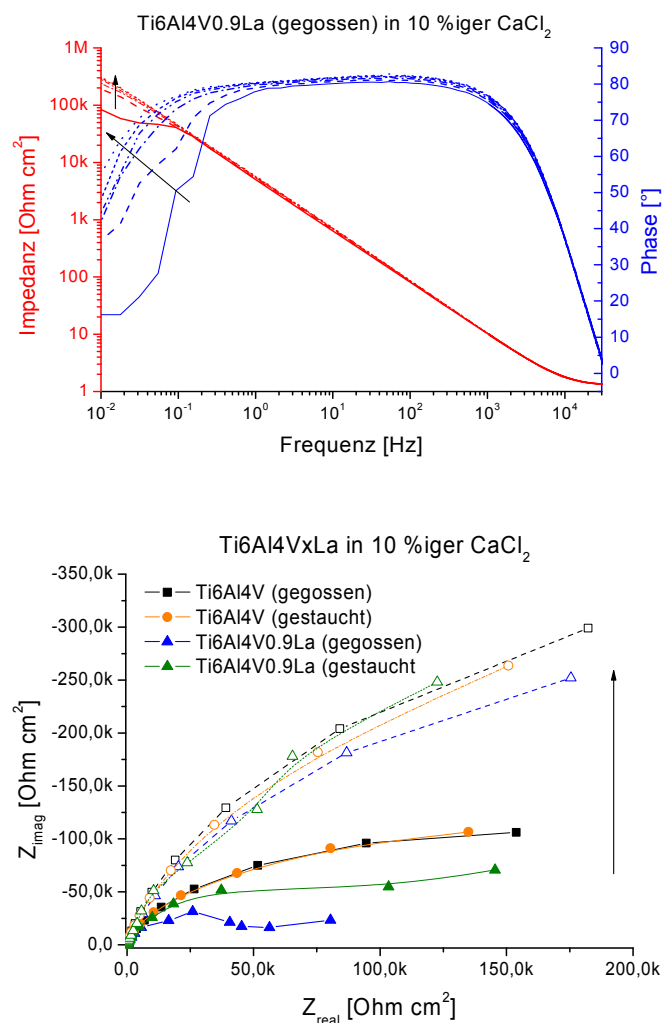


Abb. 49: Impedanzspektren (Bode-Plot) einer Serienmessung über 4 Stunden von Ti 6Al 4V 0.9La in 10%iger CaCl_2 -Lösung (oben) und Nyquist-Plots der ersten und letzten Spektren der Serienmessungen von Titanlegierungen im gegossenen und gestauchten Zustand (unten)

gegossene Variante. Für alle Legierungen wird im Verlauf der Zeit eine Zunahme der Impedanzwerte gemessen, was mit der Ausbildung einer Passivschicht auf der Oberfläche erklärt werden kann. Darüber hinaus wird aber auch deutlich, dass sich die Werte der lanthanhaltigen Legierung zunehmend denen der Standardlegierung annähern, d. h. nach einigen Stunden Elektrolytkontakt besitzen die lanthanhaltigen Legierungen die gleichen Korrosionseigenschaften wie die Standardlegierung. Das kann folgendermaßen erklärt werden: Das Anschleifen der Oberfläche vor der Messung führt dazu, dass an der Legierungsoberfläche frei zugängliche Lanthanpartikel vorliegen. Aufgrund der geringen Korrosionsstabilität von Lanthan lösen sich diese Partikel im Kontakt mit der CaCl_2 -Lösung auf. Wenn alle Partikel aufgelöst sind, besitzt die Legierungsoberfläche nahezu die gleiche Zusammensetzung wie die Standardlegierung und weist daher nach einiger Zeit in diesem Elektrolyten auch die gleichen Korrosionseigenschaften auf. Diese Interpretation der Impedanzspektren wird durch Untersuchungen mittels Stromdichtepotentialkurven unterstützt. Während die Kurven, die nach 30 minütigem Elektrolytkontakt gemessen wurden, einen aktiv-passiv Übergang in der Nähe des Ruhepotentials zeigen (s. Abb. 38 unten), weisen Kurven, die nach 24 stündiger Ruhepotentialmessung oder nach einer Impedanzserienmessung aufgenommen werden, diesen Übergang nicht mehr auf. Auch die Auslagerungsversuche (s. Kapitel 4.6.2) belegen, dass Lanthanpartikel, die frei an der Oberfläche vorliegen, in rein chloridhaltigen Elektrolyten herausgelöst werden.

In 0,25 molarer Schwefelsäure wurde für alle Legierungen eine deutlich höhere Stromdichte gemessen als in den neutralen Medien (Abb. 38). Im Vergleich der gegossenen und gestauchten Legierungen ergaben sich nur geringe Unterschiede, wobei für die gestauchten Legierungen etwas höhere Stromdichten gemessen wurden (Abb. 42). Korrespondierend zu den höheren Stromdichten ergeben sich bei der Impedanzmessung deutlich geringere Impedanzwerte, was auf eine schlechtere Korrosionsbeständigkeit in der Schwefelsäure hinweist. Mit 1-2 $\text{k}\Omega$ liegen die Werte 2 Größenordnungen unter denen, die in 10%iger CaCl_2 -Lösung gemessen wurden.

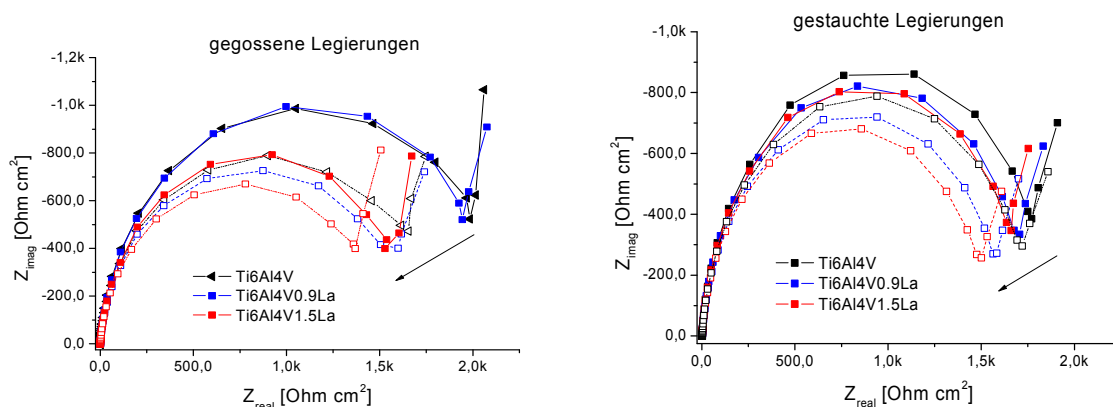


Abb. 50: Nyquist-Plot der Impedanzspektren gemessen in 0,25 molarer Schwefelsäure

Da in der Bode-Darstellung die Unterschiede der Legierungen und die Veränderungen mit der Zeit kaum erkennbar sind, wurde nur die Nyquist-Auswertung dargestellt. Wie Abb. 50 zeigt, ergeben sich halbkreisförmige Kurven, die typisch sind für an der Grenzfläche stattfindende Korrosionsreaktionen. Während die Impedanzwerte in der CaCl_2 -Lösung aufgrund der Passivschichtbildung mit der Zeit zunahm, wird in 0,25 molarer Schwefelsäure mit der Zeit eine Abnahme der Werte beobachtet. Das bedeutet, dass die Korrosion mit der Zeit noch an Intensität zunimmt. Dies wird durch Stromdichtepotentialmessungen im Anschluss an die Impedanzuntersuchungen bestätigt. So liegt die Stromdichte, die nach mehr als 4 Stunden Kontaktzeit mit der Schwefelsäure gemessen wurde, über der, die nach 30 min gemessen wurde. Zudem zeigt das Ruhepotential eine Verschiebung in kathodische Richtung. Ein Vergleich der Eigenschaften der neuen lanthanhaltigen Legierungen mit denen der Standardlegierung zeigt, dass die Standardlegierung Ti 6Al 4V in 0,25 molarer Schwefelsäure bessere Korrosionseigenschaften besitzt als die lanthanhaltigen Legierungen. Ihre Werte liegen immer über denen der Legierungen Ti 6Al 4V 0.9La und Ti 6Al 4V 1.5La. Mit zunehmendem Lanthangehalt nehmen die gemessenen Impedanzwerte ab. Ein höherer Lanthangehalt wirkt sich also negativ auf die Korrosionseigenschaften in Schwefelsäure aus. Dies gilt sowohl für die gegossenen als auch die gestauchten Legierungen, die auch in der 0,25 molaren Schwefelsäure nur geringe Unterschiede zeigen.

Weitere Aufschlüsse über das Korrosionsverhalten liefern Auslagerungsversuche in unterschiedlichen, korrosiven Medien. Die Ergebnisse dazu werden im folgenden Kapitel dargestellt und erläutert.

4.6.2 Auslagerungsversuche

Neben der elektrochemischen Charakterisierung der Korrosionseigenschaften der Legierungen wurden auch Auslagerungsversuche in verschiedenen, praxisrelevanten Medien durchgeführt. Die Intensität des korrosiven Angriffs wurde hierbei durch Masseverlustmessungen, sowie optische und REM-Untersuchungen bestimmt. Die Auslagerung der Proben erfolgte in fünf verschiedenen Medien: 1,5%iger Natriumchloridlösung, künstlichem Speichel, künstlichem Speichel mit Zusatz von 0,1% Natriumfluorid, 10%iger Calciumchloridlösung sowie 0,25 molarer Schwefelsäure.

4.6.2.1 Gegossene Legierungen

Vor der Auslagerung wurden die Stirnflächen der Probenkörper ebenso wie vor den elektrochemischen Untersuchungen mit SiC-Papier angeschliffen und gereinigt. Das Gewicht der gereinigten und getrockneten Proben (vor und nach der Auslagerung) wurde mit einer Analysenwaage ermittelt.

Abb. 51 zeigt die geschliffene Oberfläche der Standardlegierung (Ti 6Al 4V) und der zwei lanthanhaltigen Legierungen (Ti 6Al 4V 0.9La und Ti 6Al 4V 1.5La) vor der Auslagerung. Alle Proben zeigen eine silberfarbene Oberfläche. Auch die Riefen vom Anschleifen der Oberfläche sind deutlich erkennbar. Alle Proben wurden für 11 Tage bei Raum-

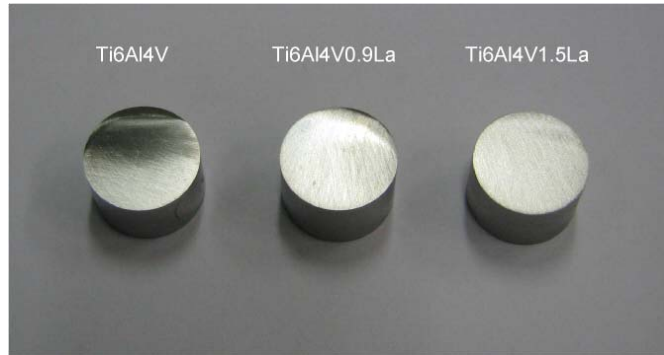


Abb. 51: Titanlegierungen vor der Auslagerung

temperatur ausgelagert. Nach der Entnahme aus den Medien wurden die Proben mit Wasser abgespült und getrocknet und erneut gewogen. Die unterschiedliche Reaktion der Medien mit den Legierungen wird bereits aus der optischen Betrachtung ersichtlich, wie Abb. 52 zeigt.

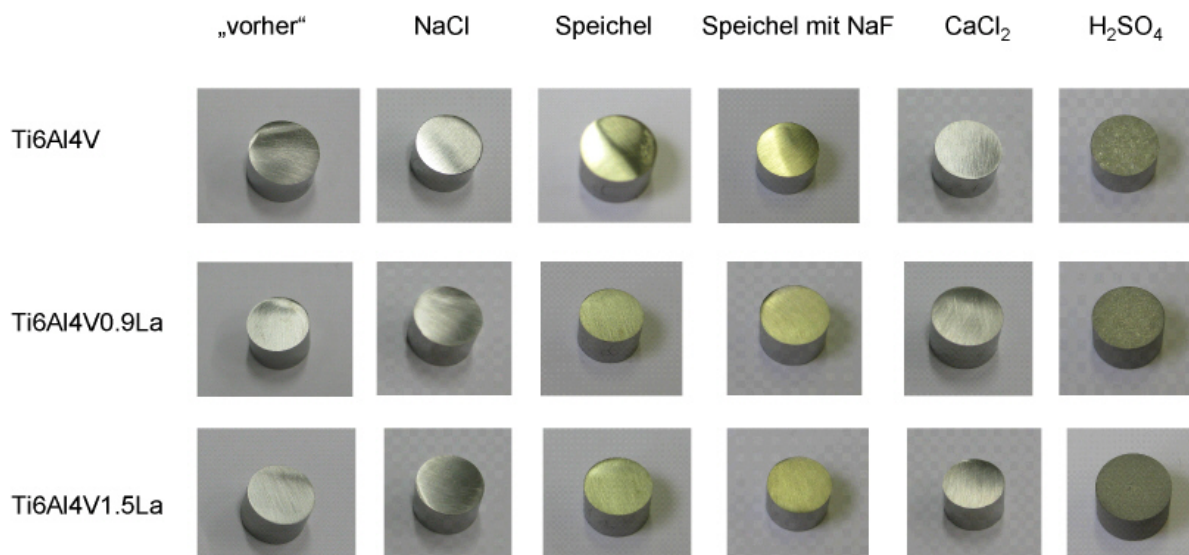


Abb. 52: gegossene Titanlegierungen nach 11-tägiger Auslagerung in den verschiedenen Medien

Während die Proben, die in einer rein chloridhaltigen Lösung ausgelagert wurden, weiterhin eine silbrige Färbung ausweisen, zeigen die Proben, die in künstlichem Speichel ausgelagert wurden, eine gelbliche Färbung und teilweise weniger glänzende Oberfläche. Die gelbliche Färbung lässt auf die Ausbildung einer Titanoxidschicht schließen. Den stärksten korrosiven Angriff zeigen alle Proben in 0,25 molarer Schwefelsäure. Alle Proben sind dunkelgrau verfärbt und weisen eine stumpfe, stark angeätzte Oberfläche auf (Abb. 52).

Der verstärkte Angriff der Schwefelsäure zeigt sich auch in einem größeren Gewichtsverlust der Proben verglichen mit den Proben aus den anderen Medien, bei denen kaum eine Änderung festgestellt werden konnte (Abb. 53). Auch die Proben, die in dem künstlichen Speichel mit 0,1% NaF ausgelagert wurden, zeigen nur eine geringe Gewichtsveränderung, obwohl nach den elektrochemischen Untersuchungen ein deutlicher Angriff an den Proben zu erwarten war.

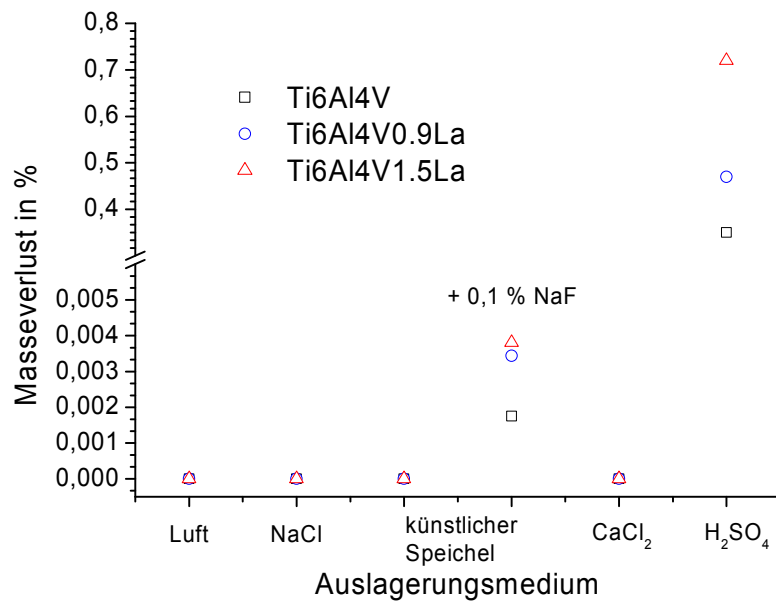


Abb. 53: Gewichtverlust der Titanlegierung nach 11-tägiger Auslagerung bei Raumtemperatur

Zur genaueren Aufklärung der Korrosionserscheinungen wurden alle Proben auch raster-elektronenmikroskopisch untersucht. Abb. 54 a) zeigt die Oberfläche der drei Legierungen vor der Auslagerung. Neben den Riefen, die auf das Anschleifen der Oberfläche mit dem 800 grit SiC-Papier zurückzuführen sind, kann man bei den lanthanhaltigen Legierungen (bei Verwendung des Rückstreuielektronendetektors (BSE-Bild)) deutlich die La-Partikel auf den Korngrenzen erkennen. Sie treten aufgrund des Massenkontrastes als helle Punkte hervor. In den weiteren Abbildungen sind die Proben nach ihrer Auslagerung in der 1,5%igen NaCl-Lösung (b), künstlichem Speichel (ohne (c) und mit 0,1% NaF (d)) und 0,25 molarer Schwefelsäure (e) dargestellt.

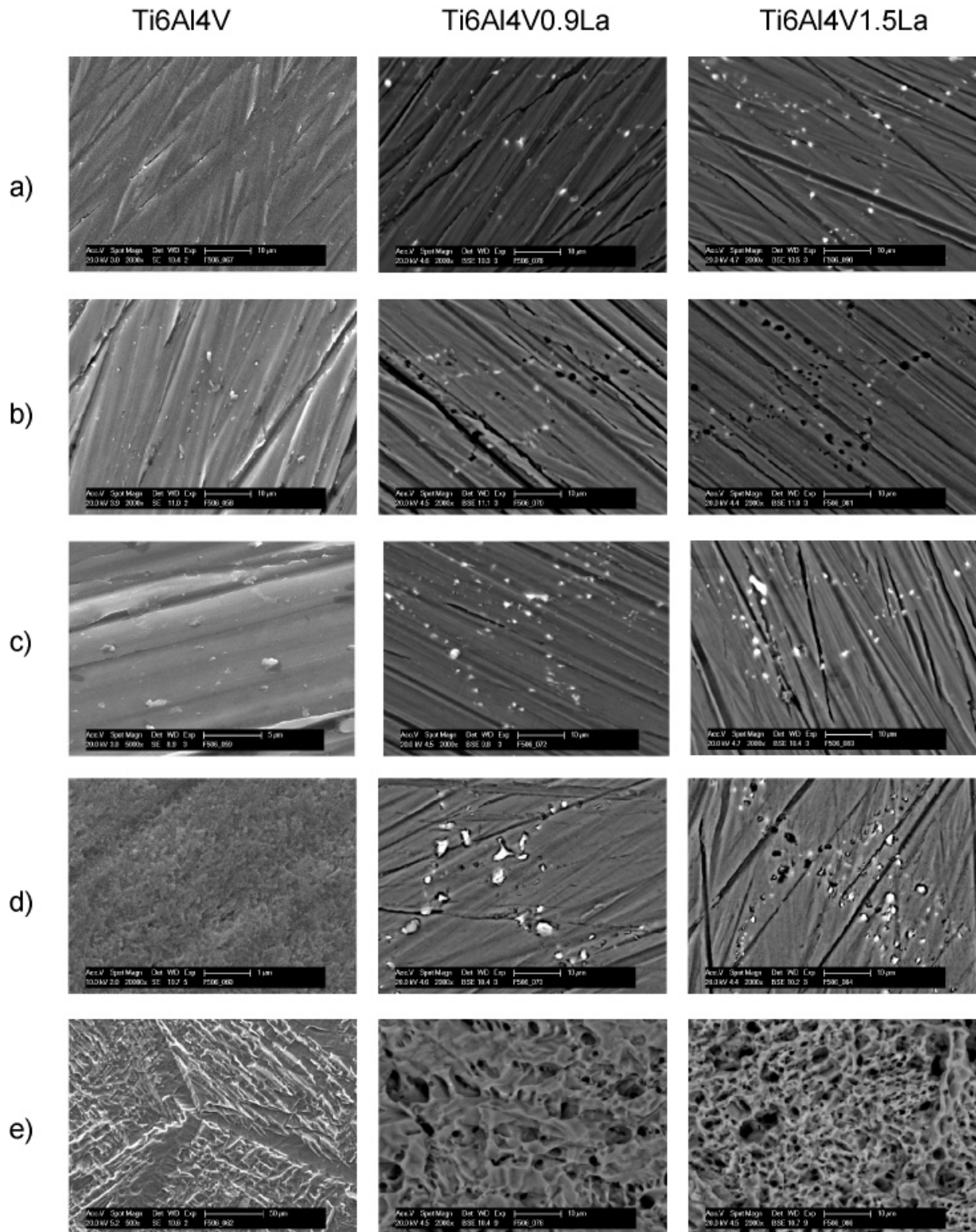


Abb. 54: REM-Aufnahmen der Oberfläche der gegossenen Titanlegierungen vor (a) und nach 11-tägiger Auslagerung in verschiedenen Medien; b) 1,5%ige NaCl, c) künstlicher Speichel, d) künstlicher Speichel mit 0,1% NaF, e) 0,25 molare Schwefelsäure

Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

Die Standardlegierung Ti 6Al 4V zeigt in rein chloridhaltigen Medien keine wesentlichen Veränderungen. Es werden lediglich einige kleine Partikel/Ablagerungen auf der Oberfläche gefunden. Diese Partikel besitzen einen sehr hohen Sauerstoffanteil. Die lanthanhaltigen Legierungen zeigen demgegenüber eine Herauslösung der Lanthanpartikel an der Oberfläche (Abb. 54 b). Sowohl nach Auslagerung in der 1,5%igen NaCl-Lösung als auch in der 10%igen CaCl₂-Lösung sind nur noch die Lanthanpartikel nachweisbar, die in der Matrix eingebettet waren und nicht direkt mit der Elektrolytlösung in Kontakt standen.

Nach der Auslagerung in künstlichem Speichel, der neben Chloriden auch Phosphate und Calciumsalze enthält, wurden auf der Oberfläche der Proben teilweise dunkle Flecken beobachtet. Eine EDX-Analyse dieser dunklen Flecken ergab neben Sauerstoff auch den Nachweis von Calcium und Phosphor, was auf die Ausbildung von Phosphatschichten hindeutet. Im Gegensatz zu den rein chloridhaltigen Medien blieben die Lanthanpartikel erhalten (Abb. 54 c). Das Korrosionsverhalten änderte sich deutlich, wenn dem künstlichen Speichel 0,1% NaF zugesetzt wurde. Unter diesen Bedingungen wurden ja auch bei den elektrochemischen Untersuchungen deutlich höhere Stromdichten gemessen (Abb. 37). Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Oberfläche der Standardlegierung durch den Angriff des Fluorids aufgeraut wird (Abb. 54 d). Die neuen lanthanhaltigen Legierungen zeigen ebenfalls deutliche Angriffe. Die Lanthanpartikel sind zum Teil aus der Oberfläche herausgelöst worden.

Es haben sich aber, wie die EDX-Analysen zeigen (Abb. 55), auch schwerlösliche Fluoride gebildet, die in den Poren verbleiben, welche zuvor von den Lanthanpartikeln ausgefüllt wurden. Die Ausbildung und Einlagerung dieser Partikel erklärt auch, warum trotz des deutlichen Korrosionsangriffs die Gewichtsabnahme der Proben so gering ausgefallen ist. Die REM-Aufnahmen in Abb. 54 e) zeigen die Auswirkungen der Auslagerung in 0,25 molarer Schwefelsäure. Schon die optische Betrachtung (Abb. 52) ließ vermuten, dass hier ein gravierender Angriff an den

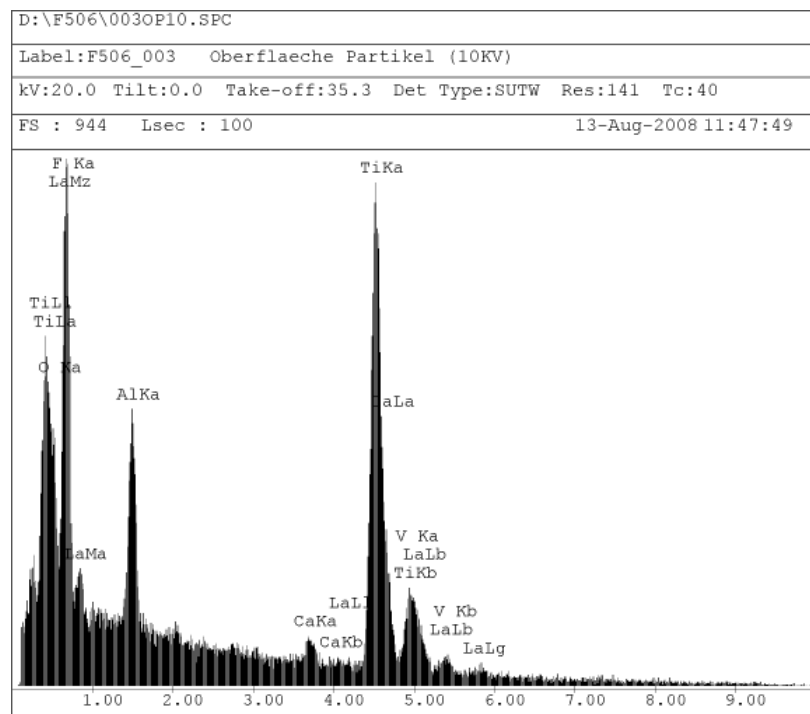


Abb. 55: EDX-Spektrum der Partikel in den Poren einer Ti 6Al 4V 1.5La-Legierung nach Auslagerung in künstlichem Speichel mit 0,1% NaF

Legierungen stattgefunden hat. Bei der Standardlegierung Ti 6Al 4V wurde die Kornstruktur freigeätzt, wobei die Korngrenzen noch etwas stärker angegriffen wurden als die Flächen. Die lanthanhaltigen Legierungen weisen bei der Betrachtung der Oberfläche eine fast „schwammartige“ Struktur auf. Die Lanthanpartikel wurden vollständig auch in tiefere Bereiche hinein herausgelöst. Wie weit der korrosive Angriff genau vorgedrungen ist, lässt sich aus den Oberflächen-Betrachtungen nicht ermitteln.

Dazu sind Untersuchungen an Querschliffen der Proben notwendig (Abb. 56). Wie aus den mikroskopischen Aufnahmen ersichtlich ist, werden bei der Auslagerung in rein chloridhaltigen Medien lediglich die direkt an der Oberfläche freiliegenden Lanthanpartikel herausgelöst. Ein weitergehender Angriff in die Tiefe der Probe findet nicht statt. Ein etwas anderes Bild ergibt sich für die Auslagerung in künstlichem Speichel mit 0,1% NaF und in der Schwefelsäure.

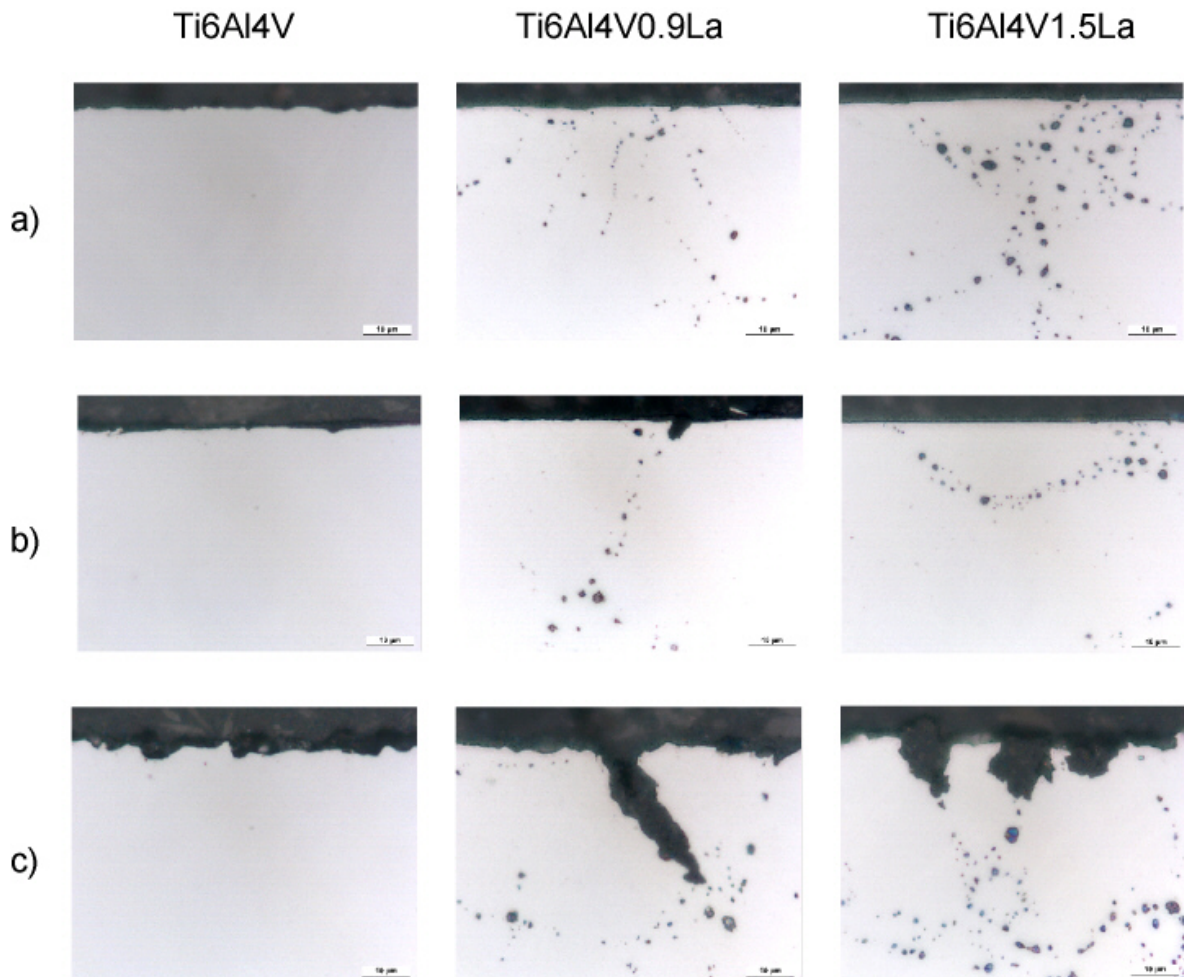


Abb. 56: Mikroskopische Aufnahmen der Querschliffe von ausgelagerten Proben der gegossenen Titanlegierungen in a) 1,5%iger NaCl, b) künstlichem Speichel mit 0,1% NaF und c) 0,25 molarer Schwefelsäure

Da die Fluorid-Ionen die Oberfläche der Standardlegierung gleichmäßig angreifen (Abb. 54 d), ist im Querschliff der Probe eine relativ glatte Oberfläche zu sehen und kein Angriff in die Tiefe (Abb. 56 b). Für die lanthanhaltigen Legierungen wird vereinzelt ein Vordringen von einigen μm in die Probe beobachtet. Dies geschieht bevorzugt entlang der Korngrenzen, auf denen sich die Lanthanpartikel abgeschieden haben. Aber da sich teilweise in den Poren schwerlösliche Fluoride als Korrosionsprodukte abgelagert haben (Abb. 54 d), ist auch für die in künstlichem Speichel mit Fluorid ausgelagerten Proben bei den Querschliffuntersuchungen kaum ein Korrosionsangriff in die Tiefe feststellbar. Ein deutliches Vordringen in die lanthanhaltigen Legierungen wurde nur bei der Auslagerung in 0,25 molarer Schwefelsäure beobachtet. Der Angriff erfolgte entlang der Korngrenzen, auf denen die Lanthanpartikel sitzen, und reichte nach der 11-tägigen Auslagerung bis zu ca. 25 μm in die Probe hinein (Abb. 56 c). Bei der Standardlegierung wurde eine starke Aufrauung der Oberfläche beobachtet (Höhenunterschiede bis zu 4 μm).

4.6.2.2 Gestauchte Legierungen

Für die Auslagerungsversuche wurden Proben eingesetzt, die bei 1050°C mit einer Geschwindigkeit von 0,1/s umgeformt wurden. Nach der Umformung erfolgte keine weitere thermische Nachbehandlung. Die gestauchten Proben besitzen aufgrund der Umformung bei 1050°C einen Zunderrand. Bei den Korrosionsuntersuchungen soll aber nur die direkte Korrosion der verschiedenen Legierungen untersucht werden. Aus diesem Grund wurde der Zunderrand mit einem zuvor auf Beständigkeit getesteten Lack abgedeckt. Die Planseiten der Proben wurden vor der Auslagerung in gleicher Weise wie die der gegossenen Proben mit SiC-Paper angeschliffen und gereinigt. Da der Lack nach der Auslagerung nicht entfernt werden kann und nicht sicher ist, ob er durch die Auslagerung in den Medien Veränderungen erfährt, wurde für die gestauchten Proben auf eine Bestimmung der Masseänderung verzichtet. Die Beurteilung der Korrosionsauswirkungen erfolgte durch optische und REM-Untersuchungen. Die Untersuchungen der gegossenen Legierungen ergaben für die 1,5%ige NaCl-Lösung und die 10%ige CaCl_2 -Lösung kaum Unterschiede. Aus diesem Grund wurde im Fall der gestauchten Legierungen neben künstlichem Speichel ohne und mit 0,1% NaF und 0,25 molarer Schwefelsäure nur die 10%ige CaCl_2 -Lösung verwendet. Die Auslagerungsdauer betrug wie im Fall der gegossenen Legierungen 11 Tage.

Abb. 57 zeigt die optische Veränderung der Legierungsoberflächen nach der Auslagerung. Die in CaCl_2 -Lösung und in künstlichem Speichel ausgelagerten Proben zeigen weiterhin eine silbrig glänzende Oberfläche, auf der auch die Riefen vom Anschleifen der Proben noch gut erkennbar sind. Eine gelbliche Verfärbung, wie sie für die gegossenen Proben in künstlichem Speichel beobachtet wurde, konnte für die gestauchten Proben nicht festgestellt werden. Der Zusatz von NaF zum künstlichen Speichel führt dazu, dass die Probenoberfläche sich grau verfärbt und stumpf wird. Der Angriff der 0,25 molaren Schwefelsäure führt zu einem deutlichen Anätzen der Legierungsoberflächen, so dass die Gefügestruktur teilweise

erkennbar wird. Die Oberfläche der gestauchten Proben ist aber nicht so dunkel grau gefärbt wie die der gegossenen Proben (Abb. 52).

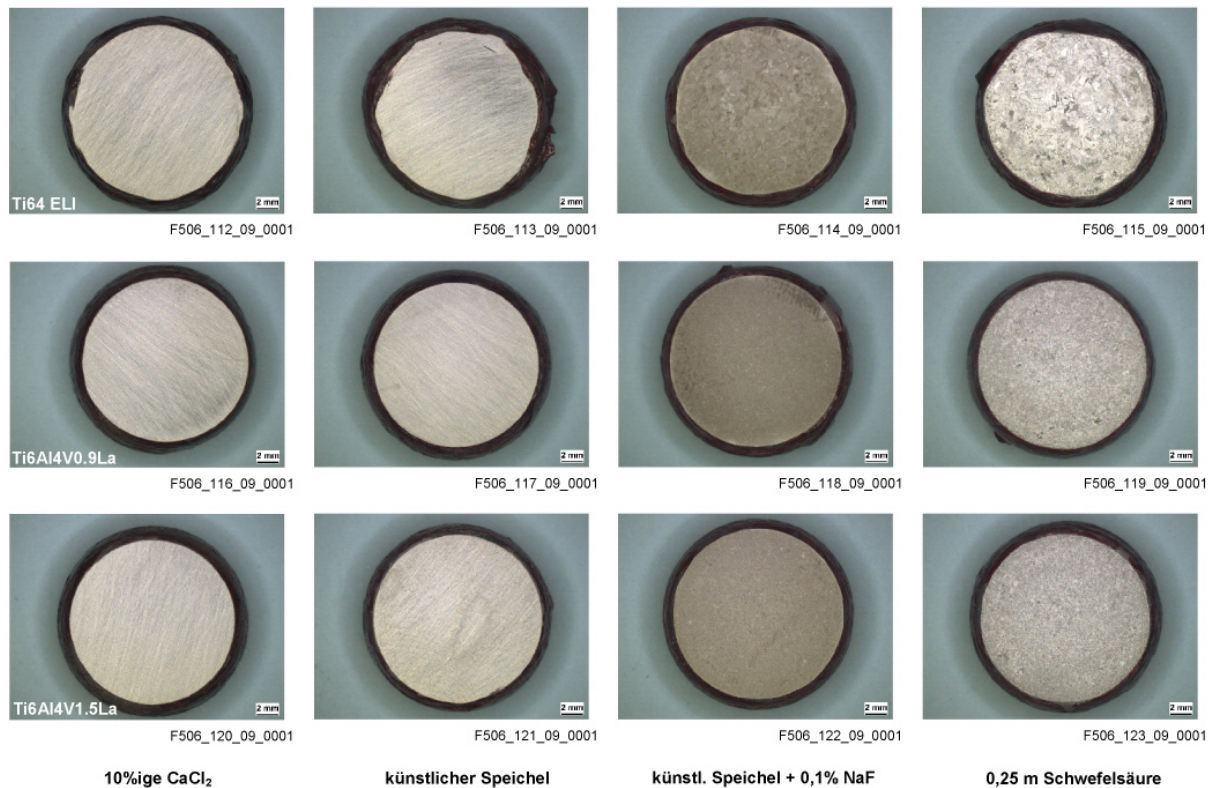


Abb. 57: gestauchte Titanlegierungen nach 11-tägiger Auslagerung in den verschiedenen Medien

Die genauere Untersuchung der Korrosionserscheinungen erfolgt mit Hilfe von REM-Aufnahmen (Abb. 58). Die Aufnahmen der Proben vor der Auslagerung Abb. 58 a) zeigen, dass bei den gestauchten Legierungen durch die Umformung die einzelnen Körner und Korngrenzen nicht mehr so deutlich ausgeprägt sind wie bei den gegossenen Legierungen. Auch scheint sich die Form und Größe der Lanthanpartikel durch den Stauchprozess verändert zu haben. So sind - vor allem im Randbereich der Proben - mehr kleinere Partikel zu finden und die Partikel sind nicht mehr so sphärisch ausgeprägt. Die Korrosionserscheinungen sind im Wesentlichen vergleichbar mit denen der gegossenen Proben. Die Auslagerung in 10%iger CaCl_2 -Lösung führt dazu, dass die Lanthanpartikel an der Oberfläche herausgelöst werden. Nur die Partikel, die in der Matrix eingeschlossen sind, bleiben erhalten (Abb. 58 b). In künstlichem Speichel bleiben die Partikel erhalten und es findet nur eine Passivschichtausbildung statt, die sich durch einen erhöhten Sauerstoff- und Phosphatanteil nachweisen lässt. Der Zusatz von Fluorid zum künstlichen Speichel führt – wie bei den gegossenen Legierungen – zu einem deutlichen Korrosionsangriff. Bei den lanthanhaltigen Legierungen bilden sich wiederum schwerlösliche Korrosionsprodukte, die teilweise in den Poren verbleiben, die zuvor von den Lanthanpartikeln gefüllt wurden. Ein Unterschied im Korrosionsangriff wird vor allem bei der Standardlegierung Ti 6Al 4V beobachtet.

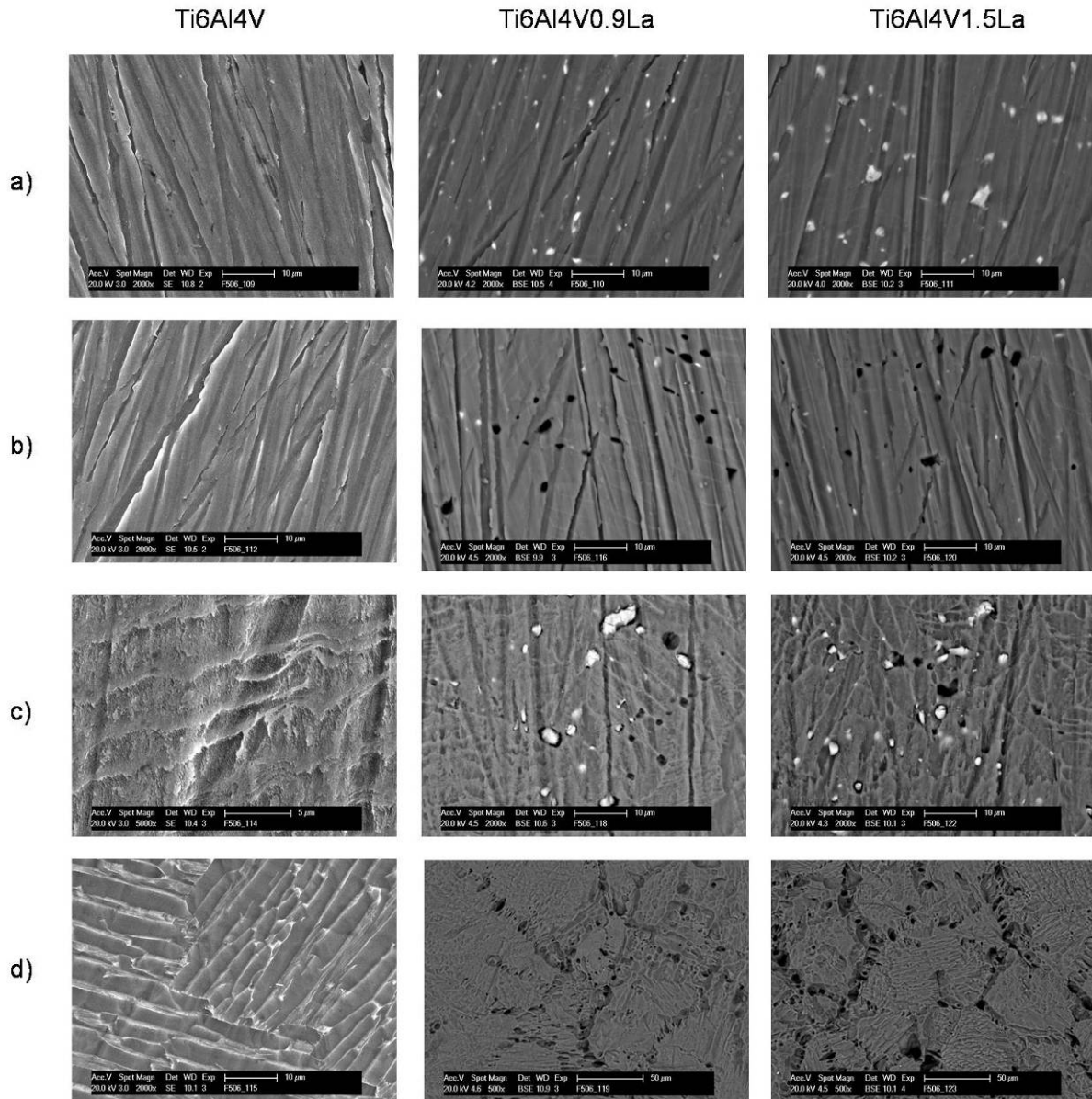


Abb. 58: REM-Aufnahmen der Oberfläche der gestauchten Titanlegierungen vor (a) und nach 11-tägiger Auslagerung in verschiedenen Medien; b) 10%ige CaCl_2 , c) künstlicher Speichel mit 0,1% NaF, d) 0,25 molare Schwefelsäure

Während bei der gegossenen Legierung ein gleichmäßiges Aufrauen der Oberfläche beobachtet wurde, zeigte die gestauchte Legierung ein terrassenförmiges Muster (Abb. 58 c). Auch bei den lanthanhaltigen Proben weist die Matrix in der die Lanthanpartikel eingebettet sind, solch ein Muster auf. Das deutet darauf hin, dass die beiden Phasen (α - und β -Titan) eine unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit besitzen. Noch deutlicher tritt das Korrosionsmuster bei der Auslagerung in 0,25 molarer Schwefelsäure auf (Abb. 58 d). Die Standardlegierung zeigt breitere herausge“waschene“ Streifen, zwischen denen schmalere „Stege“ zurückbleiben. Das Muster findet sich auch bei den lanthanhaltigen Legierungen im Bereich zwischen den herausgelösten Lanthanpartikeln. Der Vergleich des Korrosionsangriffs an gegossenen und gestauchten Legierungen sowie die mögliche Erklärung wird im nächsten

Kapitel noch einmal kurz separat diskutiert. Zur Untersuchung, wie weit der Korrosionsangriff in die Tiefe vorgedrungen ist, wurden wiederum Querschliffe der ausgelagerten Proben angefertigt und mikroskopisch untersucht. Wie Abb. 59 zeigt, ähneln die Ergebnisse der gestauchten Legierungen denen der gegossenen Legierungen sehr. In der rein chloridhaltigen Lösung werden nur die oberflächlich zugänglichen Lanthanpartikel herausgelöst. Der Fluoridzusatz im künstlichen Speichel führt zu einer Aufrauung der Oberfläche und teilweise etwas tieferen (1-2 μm) Angriffen. Den deutlichsten Angriff zeigt die Schwefelsäure, bei der ein Vordringen bis zu einer Tiefe von 20 – 30 μm beobachtet wird. Der Angriff folgt dabei den Bereichen, an denen die Lanthanpartikel sitzen.

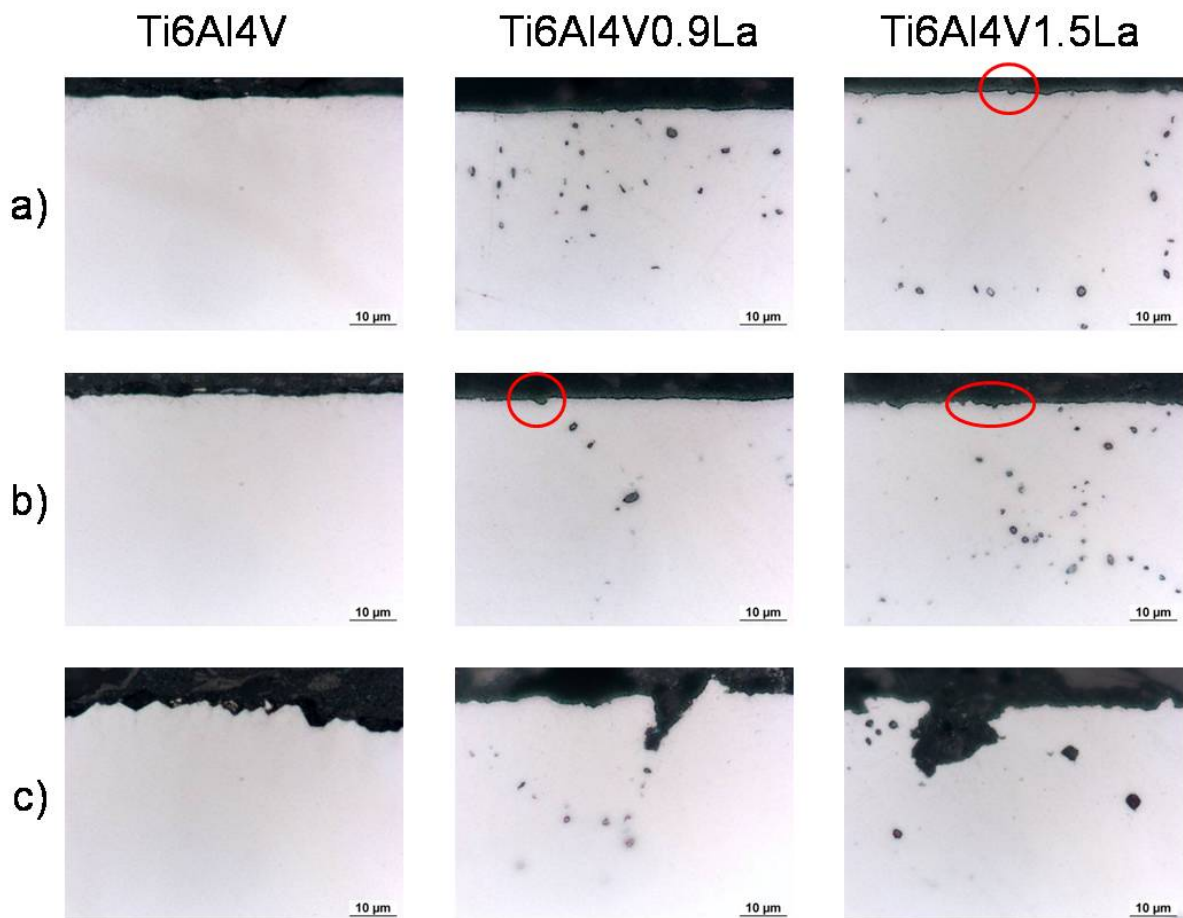


Abb. 59: Mikroskopische Aufnahmen der Querschliffe von ausgelagerten Proben der gestauchten Titanlegierungen in a) 10%iger CaCl_2 , b) künstlichem Speichel mit 0,1% NaF und c) 0,25 molarer Schwefelsäure

4.6.2.3 Vergleich gegossene und gestauchte Legierungen

Wie die Auslagerungsversuche der gegossenen und gestauchten Legierungen gezeigt haben, verhalten sich die Legierungen in den Medien sehr ähnlich. Es wurden jedoch bei der Standardlegierung Ti 6Al 4V Unterschiede im Muster des Korrosionsangriffs festgestellt. In

Abb. 60 sind noch einmal die REM-Aufnahmen nach der Auslagerung in künstlichem Speichel mit NaF sowie in Schwefelsäure gegenübergestellt.

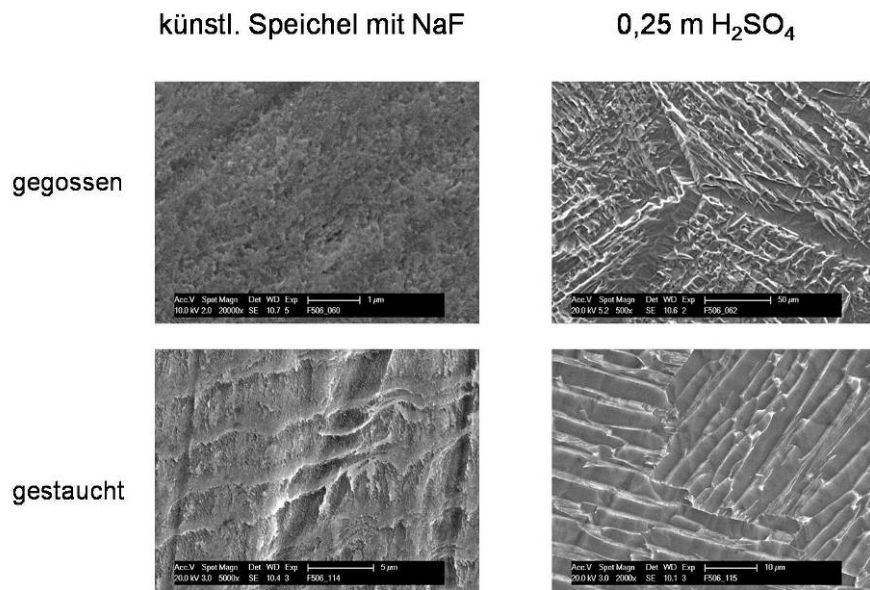


Abb. 60: Vergleich des Korrosionsangriffs an gegossenen und gestauchten Proben der Legierung Ti 6Al 4V in künstlichem Speichel mit NaF und 0,25 m Schwefelsäure

Diese Muster - vor allem nach Angriff der Schwefelsäure - erinnern sehr an die Gefügestrukturen der Legierungen (Abb. 4 und Abb. 5). Die Gusslegierungen bilden ein feinnadeliges Martensitgefüge aus, während die umgeformten Legierungen ein Widmannstätten-Gefüge besitzen, welches sich durch breitere α -Lamellen auszeichnet. Die breiteren Vertiefungen nach dem Schwefelsäureangriff deuten also darauf hin, dass die α -Phase weniger korrosionsstabil ist als die β -Phase. Betrachtet man allerdings den geätzten Querschliff derselben Probe (Abb. 61), in dem die β -Phase als schmaler Saum die α -Lamellen trennt, so sind tiefere Einschnitte im Bereich der schmalen β -Phase zu erkennen.

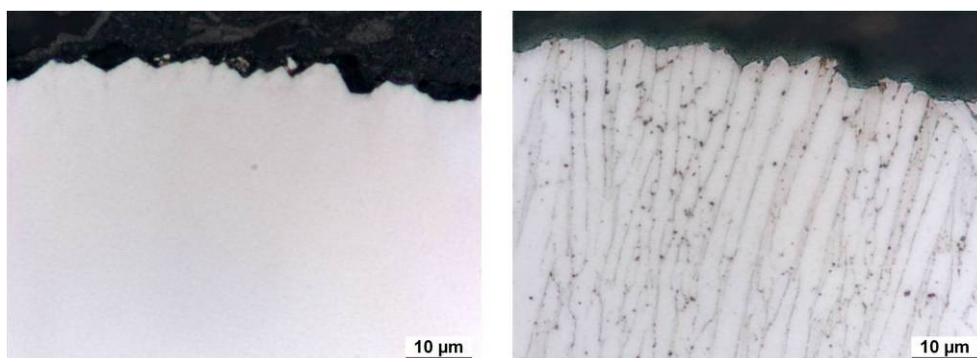


Abb. 61: Mikroskopische Aufnahmen des polierten (links) und geätzten (rechts) Querschliffs der gestauchten Ti 6Al 4V Legierung nach Auslagerung in 0,25 m Schwefelsäure

Mit Hilfe von lokalen Oberflächenpotentialmessungen (s. Kap. 4.6.3) soll untersucht werden, welche der Phasen die korrosionsstabilere ist.

Insgesamt zeigen die Auslagerungsversuche, dass insbesondere die La-Partikel nur eine sehr geringe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Selbst in 1,5% NaCl-Lösung werden die an der Oberfläche zugänglichen Partikel herausgelöst. In Fluorid-haltigem künstlichem Speichel und in der Schwefelsäure erfolgt der korrosive Angriff an den neuen Automatentitanlegierungen bevorzugt entlang der Korngrenzen und kann so auch einige μm tief in den Werkstoff vordringen. Verglichen mit der Standardlegierung Ti 6Al 4V weisen die neuen Legierungen daher etwas schlechtere Korrosionseigenschaften auf.

4.6.2.4 Auslagerung von LCF-Proben

Um den Einfluss der Korrosion auf die mechanischen Eigenschaften der Legierungen zu untersuchen, wurden sog. LCF-Proben (s. Kap. 4.4.5) vor dem Ermüdungsfestigkeitstest in den verschiedenen Medien ausgelagert. Dabei wurde darauf geachtet, dass nur die eigentliche Messstrecke der Korrosionslösung ausgesetzt war. Die Gewinde und die übrigen Bauteiloberflächen wurden durch Ablackieren vor dem Angriff geschützt. Abb. 62 zeigt die Proben aus der Standardlegierung Ti 6Al 4V (jeweils obere Probe in den einzelnen Bildern) und der neuen Legierung Ti 6Al 4V 0.9La (industriell hergestellt, GfE-Material). In Abb. 62 a) sind die Proben vor der Auslagerung dargestellt, in Abb. 62 b) nach der 14-tägigen Auslagerung bei Raumtemperatur in künstlichem Speichel mit 0,1% NaF und in c) und d) nach der Auslagerung in 0,25 molarer Schwefelsäure. Optisch können keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben vor und nach der Auslagerung festgestellt werden. Insbesondere nach der Auslagerung in der Schwefelsäure zeigt die Probenoberfläche keine Trübung oder starke Anätzung wie sie bei den ausgelagerten gegossenen und gestauchten Proben, die im vorangegangenen Kapitel besprochen wurden, auftraten (s. Abb. 52 und Abb. 57). Nach Entfernen des Schutzlackes lässt sich nur eine sehr geringe Verfärbung der Oberfläche im Bereich der LCF-Messstrecke feststellen (Abb. 62 d). Dies überraschende Ergebnis könnte darauf zurückzuführen sein, dass

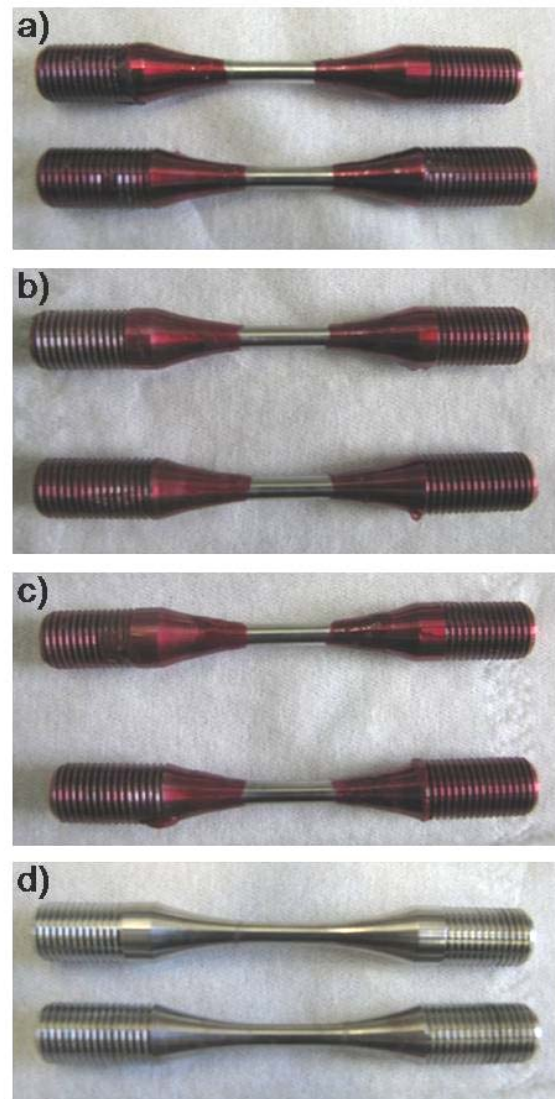


Abb. 62: LCF-Proben vor der Auslagerung (a) und nach der Auslagerung in künstlichem Speichel mit NaF (b) und in Schwefelsäure (c, d)

die Oberfläche der LCF-Proben vor der Auslagerung nur mit Ethanol und Aceton gereinigt wurde, aber im Gegensatz zu den anderen Proben kein Anschleifen der Oberflächen erfolgte. Dennoch zeigen die Festigkeitsuntersuchungen (s. Kap. 4.4.5) einen deutlichen Einfluss einiger Korrosionsmedien auf die mechanischen Eigenschaften. Insbesondere die Proben der Legierung Ti 6Al 4V 0.9La, die in künstlichem Speichel mit NaF und in Schwefelsäure ausgelagert wurden, versagen nach geringerer Testdauer (Abb. 26). Die Standardlegierung zeigt unabhängig vom Auslagerungsmedium für alle Proben die gleichen Festigkeitsmerkmale wie eine nicht ausgelagerte Probe. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass schon eine geringe Kerbenbildung, wie sie durch das Herauslösen von Lanthanpartikeln und fortschreitende Korrosion entlang der Korngrenzen auftreten kann (s. Abb. 56 und Abb. 59), starke Auswirkungen auf die Ermüdungsfestigkeit haben kann. Ein gleichmäßiger Flächenangriff wie im Fall der Standardlegierung Ti 6Al 4V ist dagegen weniger kritisch.

Um zu überprüfen, ob die Oberflächenvorbereitung der Proben (und damit die Entfernung einer möglichen Passivierungsschicht) einen Einfluss auf den Korrosionsangriff hat, wurde für zwei Probenpaare vor der Auslagerung die Messstrecke mit Schleifpapier (800 grit) angeschliffen. Die Auslagerung erfolgte in Schwefelsäure und künstlichem Speichel mit 0,1% NaF. Wie Abb. 63 zeigt, treten nun sehr viel deutlicher Korrosionserscheinungen auf. Insbesondere die Probe aus der Standardlegierung Ti 6Al 4V weist durch den Korrosionsangriff der Schwefelsäure eine stumpfe grau gefärbte Oberfläche auf. Nach Entfernen des Lacks ist nun deutlich der Unterschied zwischen dem geschützten und korrodierten Bereich erkennbar (Abb. 63 c) und d).

Die Ergebnisse zeigen, dass nicht nur die Legierungszusammensetzung sondern auch die Oberflächenbearbeitung Einfluss auf die Korrosionsneigung nehmen. Eine vorhandene Passivschicht schützt - wie im Fall der Ti 6Al 4V-Legierung beobachtet - sogar vor dem sonst sehr deutlichen Angriff der 0,25 molaren Schwefelsäure.

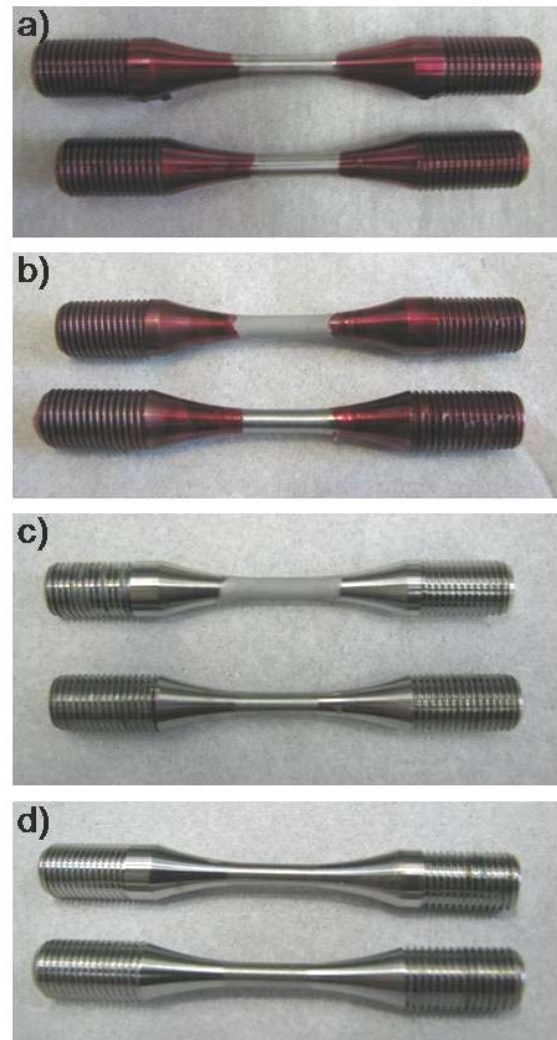


Abb. 63: LCF-Proben mit angeschliffener Messstrecke vor der Auslagerung (a) und nach der Auslagerung in Schwefelsäure (b, c) und künstlichem Speichel mit NaF (d).

4.6.2.5 Auslagerung von Musterbauteilen

Die im Projekt vorgesehene Herstellung einer Sanitärarmatur als Musterbauteil konnte leider aufgrund der wirtschaftlichen Lage der Firma, die sich dazu bereit erklärt hatte, nicht durchgeführt werden. Es ist jedoch gelungen, eine andere Firma für die Herstellung eines kleineren Musterbauteils zu gewinnen. Für die Korrosionsuntersuchungen wurden mehrere gleichartige Bauteile, welche aus der unter industriellen Bedingungen hergestellten Legierung Ti 6Al 4V 0.9La und der Vergleichslegierung Ti 6Al 4V gefertigt wurden, verwendet. Die Auslagerung erfolgte für 3 Wochen in künstlichem Meerwasser. Die Gewinde der Bauteile wurden mit einem beständigen Abziehlack versehen, um eine Spaltkorrosion zu vermeiden. Abb. 64 zeigt die Proben vor und nach der Auslagerung. Es konnte weder eine optische Veränderung der Proben noch ein Gewichtsverlust festgestellt werden.

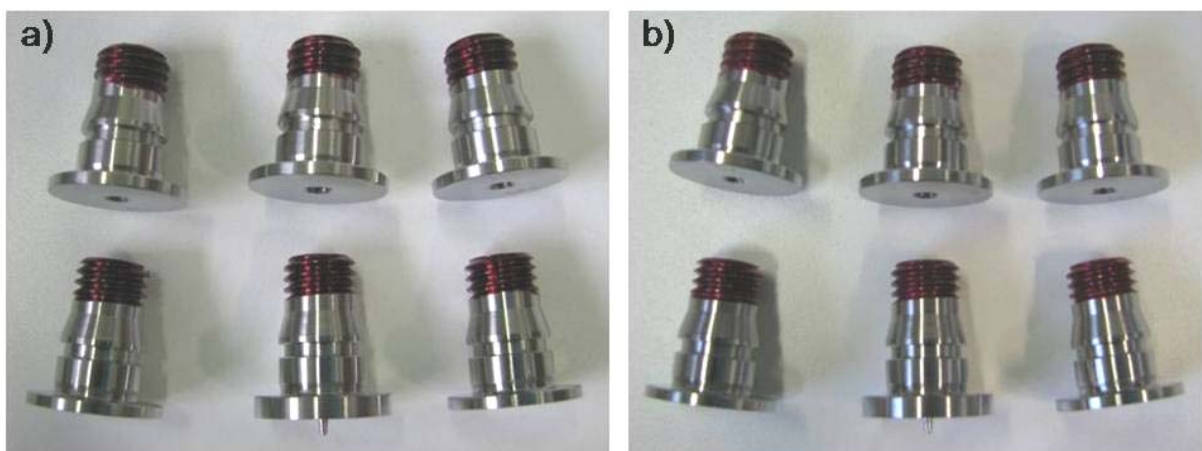


Abb. 64: Musterbauteile aus der Standardlegierung Ti 6Al 4V (untere Reihe) und der neuen Automatenlegierung Ti 6Al 4V 0.9La (obere Reihe) a) vor und b) nach der 3-wöchigen Auslagerung in künstlichem Meerwasser

Alle Proben besitzen weiterhin eine glänzende Oberfläche. Es ist keine Aufrauung zu beobachten. Dies wird auch bei der Betrachtung der Stirnflächen und des Übergangs zwischen exponiertem und geschütztem Probenbereich (s. Abb. 65) deutlich.

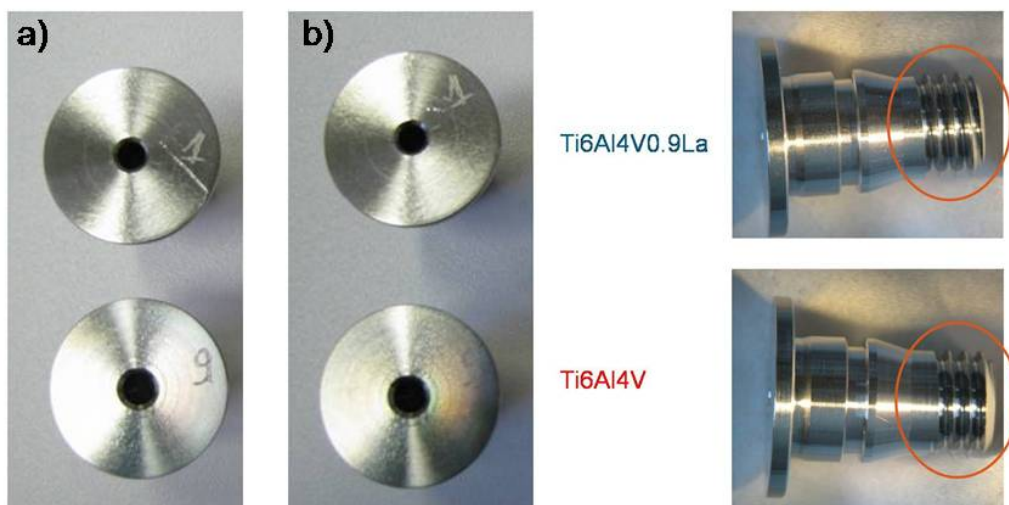


Abb. 65: Musterbauteile a) vor und b) nach der Auslagerung in künstlichen Meerwasser, sowie Seitenansicht der ausgelagerten Bauteile nach Entfernung des Schutzlackes

Zur genaueren Untersuchung wurden auch REM-Aufnahmen in den beiden Bereichen gemacht. Abb. 66 zeigt die Ergebnisse für jeweils ein Bauteil der Standardlegierung und der neuen Automatentitanlegierung. Vergleicht man die Struktur der Oberfläche im exponierten Bereich (b) mit der Struktur im Gewindebereich (a), so sind keine Unterschiede durch einen Korrosionsangriff erkennbar.

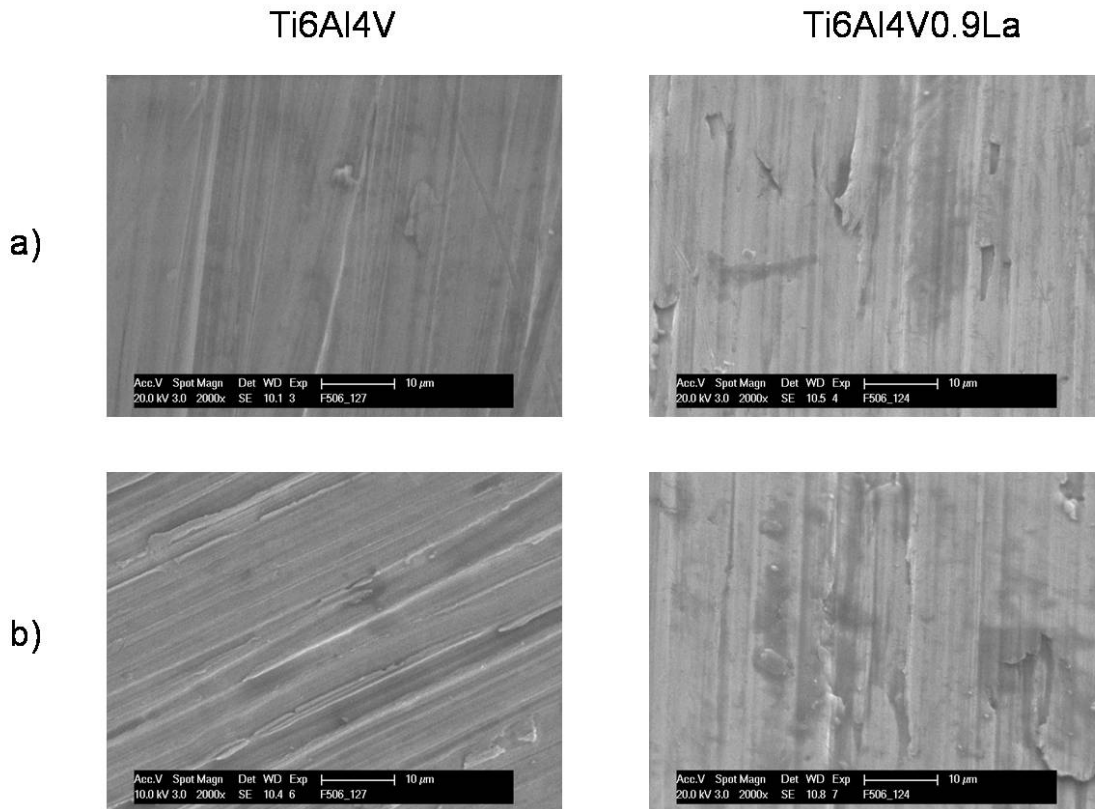


Abb. 66: REM-Aufnahmen der Oberfläche der Musterbauteile a) im geschützten Gewindebereich und b) im exponierten Bereich nach 3-wöchiger Auslagerung in künstlichem Meerwasser

Alle Bereiche zeigen das „Muster“, das durch die maschinelle Bauteilfertigung hervorgerufen wurde. Die dunklen Flecken stammen von Verunreinigungen auf der Oberfläche und bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff und Sauerstoff. Korrosionsprodukte bzw. Salzreste des künstlichen Meerwassers konnten nicht nachgewiesen werden.

Ein weiterer Hinweis auf die Beständigkeit der Legierungen in künstlichem Meerwasser ist der Nachweis von Lanthanpartikeln im exponierten Bereich

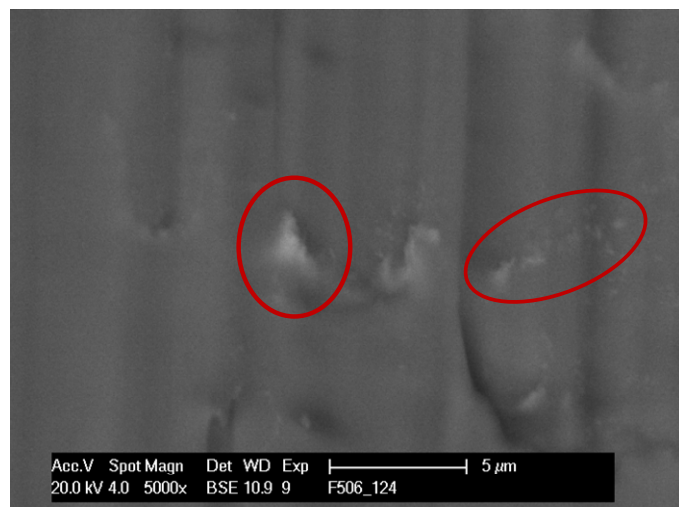


Abb. 67: BSE-Bild von Lanthanpartikeln im exponierten Bereich der Legierung Ti 6Al 4V 0.9La

der neuen Automatentitanlegierung Ti 6Al 4V 0.9La. In Abb. 67 ist ein mit Rückstreuungselektronen aufgenommenes Bild dargestellt, das deutlich kleine hellere Bereiche zeigt. In diesen Bereichen konnte mittels EDX-Analyse Lanthan nachgewiesen werden. Ein Herauslösen der Partikel, wie es für die frisch angeschliffenen Proben in NaCl- oder CaCl₂-Lösung gefunden wurde (Abb. 54 und Abb. 58), findet nicht statt.

4.6.3 Rasterkelvinsondenkraftmikroskopie (SKPFM)

Um den Zusammenhang zwischen dem unterschiedlichen Korrosionsverhalten der gestauchten und gegossenen Titanlegierungen und der durch die Herstellung und Verarbeitung beeinflussten Mikrostruktur der Legierungen aufzuklären, wurden erste Untersuchungen zur Bestimmung lokaler Oberflächenpotentiale durchgeführt. Hierzu wurde die SKPFM-Technik eingesetzt. Wie bereits in Kap. 3.9.3 kurz erläutert, ist es durch Verwendung des sog. Interleave-Modus möglich, im AFM neben der Topographie eine weitere Größe zu messen. Dabei wird im Liftmode gearbeitet, um einen konstanten Abstand von Probe zur Spitze zu haben. Im Gegensatz zur Rasterkelvinsonde dient hierbei aber nicht die Kapazität zwischen Spitze und Probe sondern die Oszillation des Cantilevers als Regelsignal. Während des Liftmodes wird zwischen Spitze und Probe eine Gleichspannung U_{DC} und eine Wechselspannung U_{AC} , angelegt, deren Frequenz genau der Frequenz des Piezos im Tapping-Mode im vorherigen Scan entspricht. Aufgrund der Differenz der Kontaktpotentiale liegt also die Gesamtspannung $U = U_{DC} + U_{AC} \sin(\omega t) + U_{CPD}$, mit U_{CPD} = Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Probe an. Nun wird die Gleichspannung U_{DC} so variiert, dass sie genau $-U_{CPD}$ entspricht. Die erste Harmonische der elektrischen Kraft fällt dadurch auf 0 ab und der Cantilever hört auf zu schwingen. Das Stoppen der Oszillation dient bei dieser Messmethode als Bestimmungsgröße für die Kontaktpotentialdifferenz oder Voltapentialdifferenz. Die Methode wird unter anderem dazu eingesetzt, die Eigenschaften von Halbleiterstrukturen zu charakterisieren [49], [50]. Sie findet aber auch Anwendung bei der Untersuchung der Korrosionseigenschaften von Stählen [51], [52] oder Aluminium-Legierungen [34], [53], [54]. Daher wird erwartet, dass sie auch bei der Untersuchung der neuen Titanlegierungen wertvolle Informationen liefert.

Vor der Untersuchung wurde die Probenoberfläche der Titanlegierungen, wie in Kap. 3.9.3 beschrieben, poliert und gereinigt, um möglichst wenig Beeinflussung von Höhenunterschieden auf die Potentialmessung zu bekommen. Abb. 68 zeigt das aufgenommene Höhen- und Potentialbild für die Legierung Ti 6Al 4V 0.9La im Gusszustand. Im Höhenbild sind nur wenige Erhöhungen zu erkennen, die von einer nicht ganz vollständigen Reinigung der Oberfläche vom Poliermittel herrühren können. Daneben treten einige Vertiefungen (dunkle Flecken) auf, die von während der Präparation herausgelösten Lanthanpartikeln stammen können. Sonst zeigt das Höhenbild aufgrund der polierten Oberfläche nur wenig Kontraste. Demgegenüber ist das Potentialbild wesentlich kontrastreicher. Auch in den Bereichen, in denen die Probe völlig flach ist, sind einzelne sphärische Potentialsenken zu beobachten, die das Muster eines Kornes nachzeichnen. Dieses Bild ähnelt sehr den rasterelektronen-

mikroskopischen Bildern dieser Legierung (Abb. 54). Die Größe der Potentialsenken entspricht denen der Lanthanpartikel in der Legierung. Die Auswertung ergibt, dass die Partikel ein um etwa 80 – 100 mV negativeres Voltapotentiale besitzen als die Legierungsmatrix. Dies erklärt die sehr geringe Korrosionsstabilität der Lanthanpartikel im Vergleich zur Matrix. Im Inneren des Kornes deutet sich die Mikrostruktur in Form einiger hellerer und dunklerer Linien an, jedoch ist eine weitere Potentialauswertung hier nicht möglich.

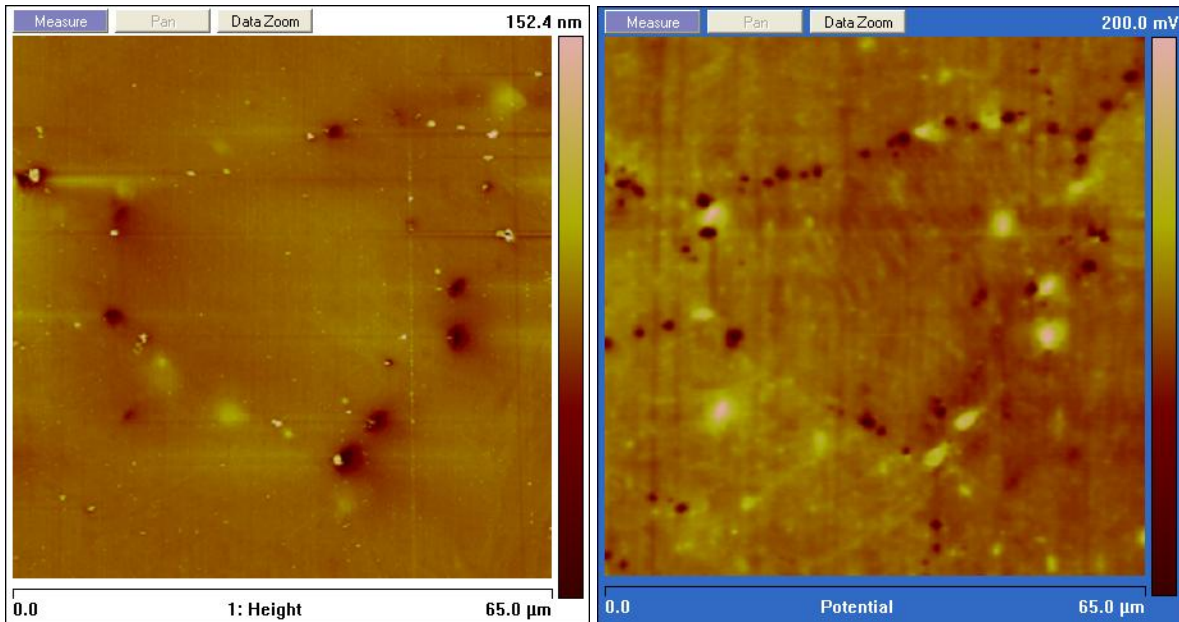


Abb. 68: Höhenbild (links) und Potentialbild (rechts) der Legierung Ti 6Al 4V 0.9La im Gusszustand

Dies ändert sich, wenn man die Standardlegierung Ti 6Al 4V im Gusszustand betrachtet (Abb. 69). Hier zeigt sich im Potentialbild eine ausgeprägte Lamellenstruktur, wie man sie auch in den lichtmikroskopischen Gefügeuntersuchungen an geätzten Proben findet (Abb. 4).

Der dunklere Streifen entspricht einer Korngrenze. Da sich auf den Korngrenzen in der Regel die α -Phase ausscheidet, können die dunkleren Bereiche, die einem negativeren Potential entsprechen, der α -Phase zugeordnet werden. Die Bereiche mit positiverem Potential sind dementsprechend der β -Phase zuzuordnen. In einem anderen Probenbereich, in dem die lamellare Struktur noch deutlicher auftrat, wurde durch Linienanalysen der Potentialunterschied zwischen den beiden Phasen ausgewertet (Abb. 70). Er liegt bei etwa 40-75 mV. Da die β -Phase das positivere Potential besitzt, sollte sie die korrosionsstabilere sein. Die Unterschiede in den Phasen

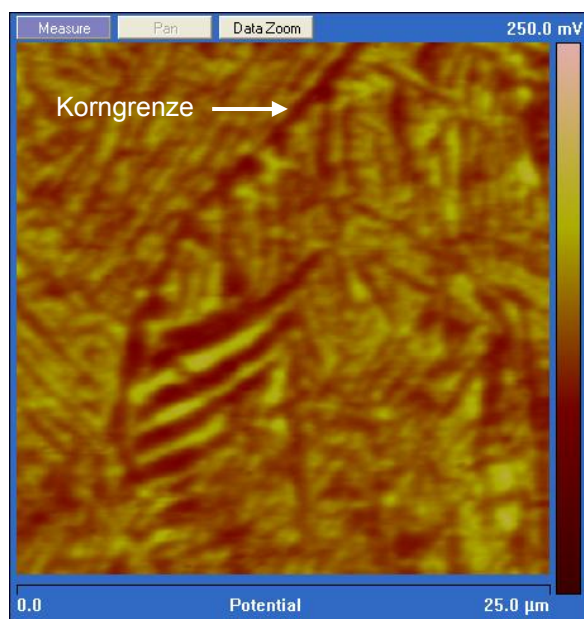


Abb. 69: Potentialbild der Legierung Ti 6Al 4V im Gusszustand

können mit den unterschiedlichen Legierungselementen zusammenhängen. Vanadium ist ein β -Stabilisator, während Aluminium die α -Phase stabilisiert. Vergleicht man die Standard-elektrodenpotentiale der Legierungselemente, so stellt man fest, dass Vanadium das positivere Potential besitzt (-1,17 V verglichen zu -1,66 V für Al). Das könnte ein Grund für das gemessene positivere Potential der β -Phase der Ti 6Al 4V-Legierung sein. Sathirachinda et al. [52] kommen bei ihrer Untersuchung des 2205 Duplex-Edelstahls zu ähnlichen Ergebnissen. Sie messen einen Potentialunterschied von etwa 35 – 60 mV zwischen der ferritischen und der austenitischen Phase, wobei die austenitische Phase, die einen höheren Anteil des edleren Legierungselementes Ni enthält, das positivere Potential besitzt.

Aus den Linienanalysen ergibt sich auch die Breite der einzelnen Lamellen. Sie liegt im Bereich von ca. 1 μm , was unter Berücksichtigung der methodenbedingten Verbreiterung sehr gut mit Werten aus der mikroskopischen Gefügeanalyse übereinstimmt.

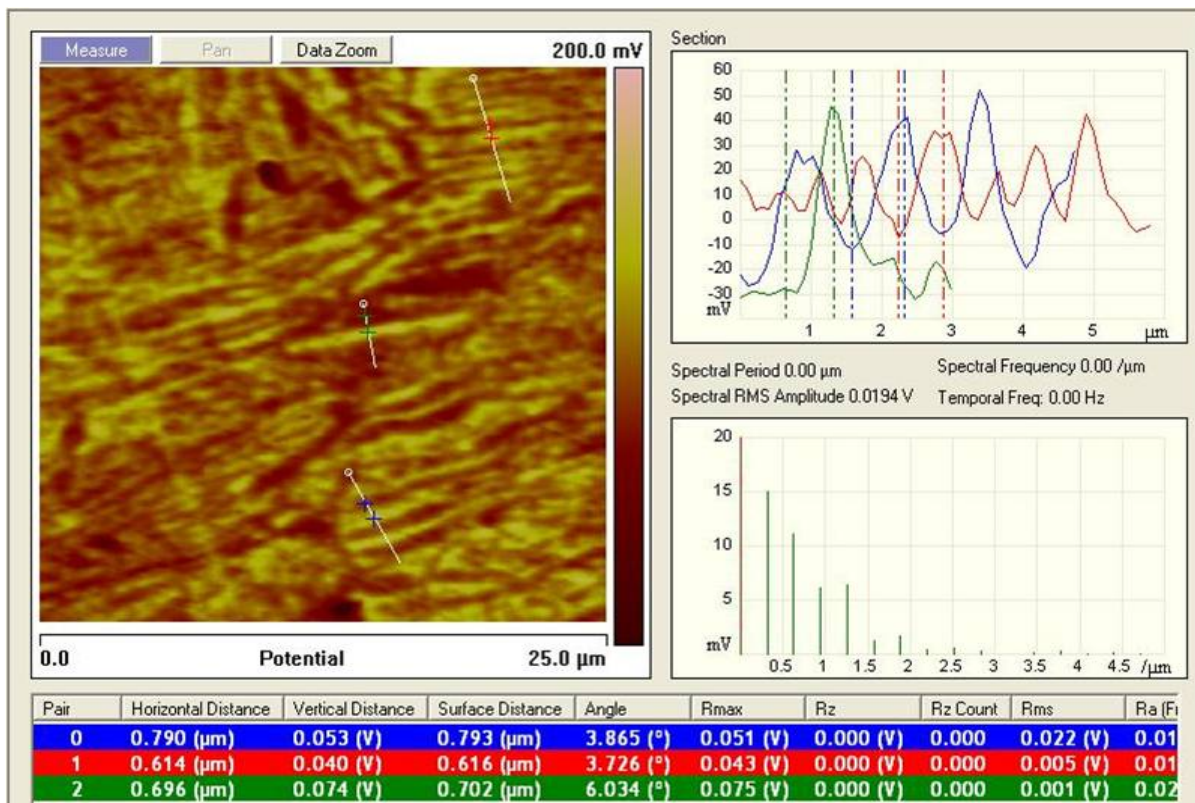


Abb. 70: Analyse der Potentialunterschiede für die α - und β -Phase der Ti 6Al 4V-Legierung im Gusszustand

Die Untersuchung der gestauchten Proben mittels SKPFM stellte sich als deutlich schwieriger heraus als die der gegossenen Proben. Durch die thermomechanische Behandlung haben sich die Eigenschaften verändert, so dass es kaum gelingt, die Probenoberfläche gleichmäßig zu polieren und zu reinigen. In Abb. 71 ist ein Potentialbild der Legierung Ti 6Al 4V 0.9La nach der Umformung bei 1050 $^\circ\text{C}$ dargestellt. Da nach der Umformung keine weitere Wärmebehandlung durchgeführt wurde, liegt ein Widmannstättengefüge vor (s. Kap. 4.2.2). Im Vergleich zur gegossenen Legierung (Abb. 68) sind die Lanthanpartikel in der Oberfläche der gestauchten Legierung nicht eindeutig identifizierbar. Einige dunklere Flecken (siehe farbige

Umrandungen in Abb. 63) könnten Lanthanpartikel sein. Sie liegen nun nicht mehr nur auf den Korngrenzen, sondern können auch im Korninneren auftreten. Dies passt zu den REM-Untersuchungen der gestauchten Legierungen vor den Auslagerungsversuchen (Abb. 58).

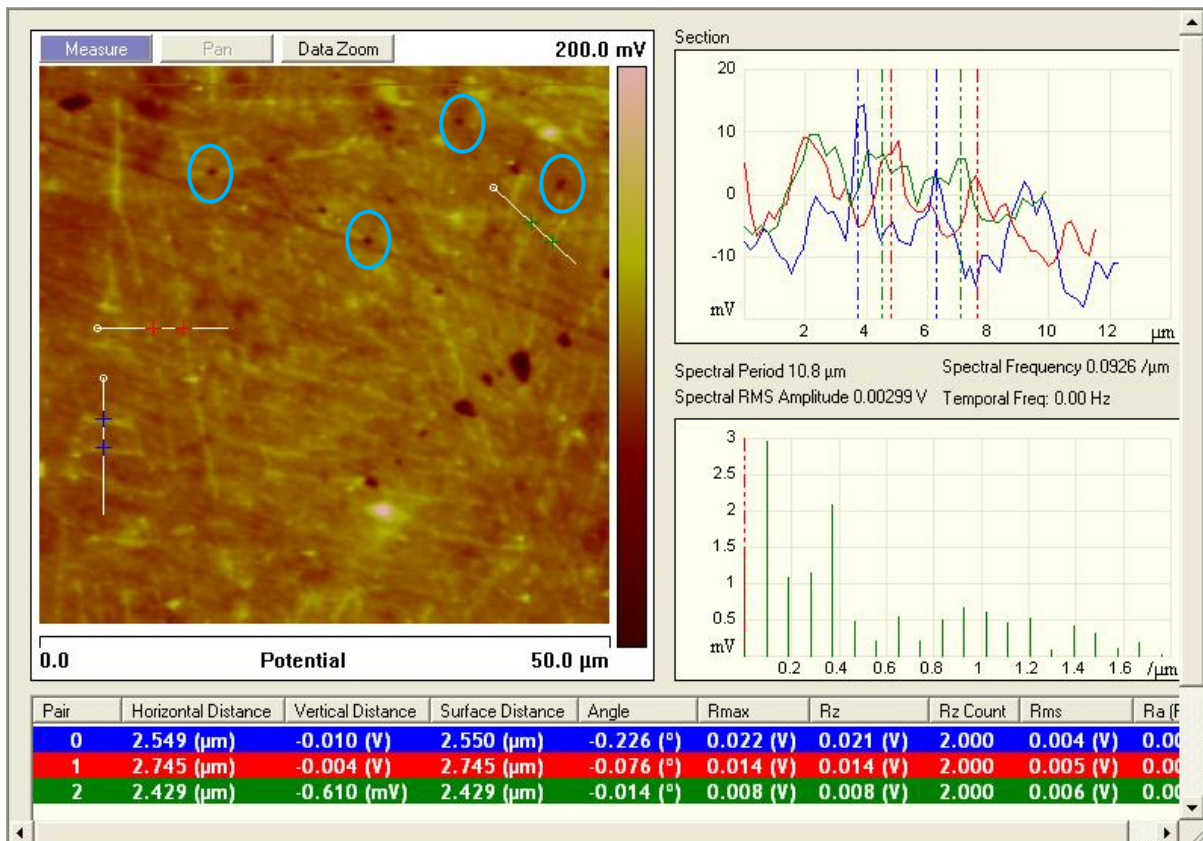


Abb. 71: Analyse der Lamellenbreite und der Potentialunterschiede für die α - und β -Phase der Ti 6Al 4V 0.9La-Legierung nach Umformung bei 1050°C mit 0,1/s

Der gemessene Potentialunterschied zwischen der α - und der β -Phase der gestauchten Ti 6Al 4V 0.9La-Legierung liegt bei etwa 25 mV und ist damit nicht so groß wie bei der gegossenen Ti 6Al 4V-Standardlegierung. (Für die gegossene Ti 6Al 4V 0.9La-Legierung war diese Auswertung nicht möglich.) Im Potentialbild deuten sich auch die erwarteten breiteren Lamellen der Widmannstättenstruktur an.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe der SKPFM-Methode Informationen über lokale Oberflächenpotentiale gewonnen werden können. Jedoch muss dabei beachtet werden, dass das „echte“ Voltapotentiale des untersuchten Materials nur dann bestimmt werden kann, wenn das Voltapotentiale der Spitze bekannt ist. Ansonsten können - wie hier - nur Potentialdifferenzen innerhalb des untersuchten Materials diskutiert werden. Außerdem ist zu beachten, dass im Vergleich zur Kelvinsonde die Spitze und die Probe kein perfektes Kondensatorplattensystem bilden, so dass der kapazitive Einfluss, der durch die periodische Abstandsänderung von Spitze und Probe entsteht, komplex ist und verfälschend auf U_{CPD} wirken kann. Dies liegt hauptsächlich an der Geometrie des Cantilevers sowie an dem meist sehr geringen Arbeitsabstand zwischen Probe und Spitze (≤ 100 nm). Des Weiteren kann die elektrische Wechsellspannung U_{AC} zu Beeinflussungen führen, da diese bis zu 5 V betragen kann und

somit eine Veränderung der elektronischen Oberflächenstruktur durch hohe elektrische Felder nicht auszuschließen ist. Der Fakt, dass Messungen in der Regel an Luft ohne zusätzliche, kontrollierte Luftfeuchtigkeit stattfinden, was lediglich einen sehr dünnen Wasserfilm auf der Oberfläche zur Folge hat, aber keine Korrosionsbedingungen im Elektrolyt nachstellt, führt dazu, dass die gemessenen Voltapotentiale mehr die Differenz der Vakuumsaustrittsarbeiten darstellen, welche nicht zwangsweise auch auf die Korrosionsneigung des Systems schließen lassen. Dazu wären Untersuchungen im entsprechenden Elektrolyten notwendig. Auch solche elektrochemischen Untersuchungen sind mit Hilfe des AFM-Gerätes möglich, konnten aber im Rahmen dieses Projektes aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden. Es ist aber geplant, lokale elektrochemische Messungen im Rahmen des neuen, bereits begonnenen AiF-Projektes Nr. 16112 N an den neuen, gießbaren Titanlegierungen einzusetzen.

5 Zusammenfassung

Gefüge und mechanische Kennwerte

Die Zugabe von Lanthan zur Standardlegierung Ti 6Al 4V resultiert in der Bildung metallischer Lanthanpartikel, welche sich vornehmlich auf den Korngrenzen befinden. Mit steigendem Lanthangehalt verbinden sich die Partikel zunehmend zu bänder- bzw. plattenförmigen Ausscheidungen, weshalb vorrangig die Legierungen mit 0,9 und 1,5% Lanthan für eine industrielle Nutzung geeignet wären.

Die lanthanhaltigen Legierungen weisen nach dem Guss martensitische Gefüge auf, welche sich nach der thermo-mechanischen Behandlung (Rundhämmern oder Stauchversuch) in grobzeitlige lamellare bzw. Widmannstätten-Gefüge umwandeln. Eine teilweise Umwandlung in ein Duplexgefüge konnte durch eine Wärmebehandlung bei 940°C (30 min) im Anschluss an eine starke Umformung im Stauchversuch erzielt werden. Es kommt dabei zur Einformung einzelner α -Lamellen. Für eine Herstellung unter Industriebedingungen ist daher ein hoher Umformgrad (0,9 oder höher) nötig.

Die Korngröße der lanthanhaltigen Legierungen nimmt bis 1100°C kaum zu. Gründe hierfür sind die Lanthanpartikel, welche die Korngrenzen und das bis zu hohen Temperaturen vorliegende zweiphasige Gefüge stabilisieren. Je größer der Lanthangehalt, desto kleiner ist die Korngröße.

Die verringerte Korngröße führt zu etwas höherer Festigkeit im Zugversuch, gleichzeitig ist die Duktilität gegenüber der Standardlegierung durch die Partikel auf den Korngrenzen herabgesetzt. Die Duktilität sinkt mit steigendem Lanthangehalt ab. Für die Legierung Ti 6Al 4V 1,5La wurden verschiedene Wärmebehandlungen unternommen, um den Einfluss auf die Bruchdehnung zu ermitteln. Es konnte keine Abhängigkeit festgestellt werden. Die Legierung mit 0,9% Lanthan wurde unter Instituts- und industriellen Bedingungen hergestellt und es zeigt sich eine Verbesserung der Bruchdehnung von 7,7% auf 10,5% (prozessbedingt verschiedene Parameter).

Der Einfluss der Wärmebehandlung nach der Umformung mittels Rundhämmern hat nur einen geringen Einfluss auf die Höhe der Zugfestigkeit. Für die Legierung mit 0,9% Lanthan ist diese bei einer Umformung bei 950°C etwas höher, vermutlich aufgrund leicht verminderter Korngröße. Die Legierung Ti 6Al 4V 1,5La kann bei 950°C nicht umgeformt werden, da aufgrund der höheren Anzahl an Lanthanpartikeln Risse auf den Korngrenzen auftreten. Hier muss eine höhere Temperatur (1020°C) gewählt werden.

Zugversuche unter erhöhten Temperaturen zeigen eine deutlich verminderte Bruchdehnung bei 500 und 600°C. Der hierbei vorliegende Versprödungsmechanismus konnte nicht abschließend geklärt werden. Eine Diffusion von Lanthan in Korngrenzbereiche kann jedoch ausgeschlossen werden.

Die Dauerfestigkeit im LCF-Versuch wird durch den Zusatz von 0,9% Lanthan im Vergleich zur Standardlegierung nur um 10% auf 550 MPa erniedrigt.

Die Untersuchung der Zerspanbarkeit und des Schneidenverschleißes zeigt zunächst, dass sich für die lanthanhaltigen Legierungen ein segmentierter Bröckelspan ausbildet, während bei der Zerspanung der Standardlegierung lange Wickelspäne entstehen. Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der Schneiden ergab einen starken Abtrag von Schneidmaterial für die Legierung mit 0,9% Lanthan nach 1600 mm Schneidweg, während die Standardlegierung eine Aufbauschneide bildete.

Die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La konnte unter industriellen Bedingungen hergestellt werden. Das beste Ergebnis konnte nach mehrmaligem Umschmelzen im VAR-Ofen und anschließendem Strangpressen des Ingots erzielt werden. Das dabei entstandene Stangenmaterial wurde für die Herstellung von Musterbauteilen genutzt. Es zeigten sich im Vergleich zur Standardlegierung kürzere Fertigungszeiten für die lanthanhaltige Legierung bei einer zum Teil höheren Oberflächenqualität. Die Fertigungstoleranzen konnten problemlos eingehalten werden.

Korrosionsuntersuchungen

Die neuen Automatentitanlegierungen wurden sowohl in gegossenem als auch in gestauchtem Zustand hinsichtlich ihrer Korrosionseigenschaften untersucht und mit der Standardlegierung Ti 6Al 4V verglichen. Dazu wurden elektrochemische Untersuchungen und Auslagerungsversuche in verschiedenen Medien durchgeführt. In den Stromdichte-Potentialkurven, die in rein chloridhaltigen Elektrolyten (1,5%ige NaCl-Lösung und 10%ige CaCl₂-Lösung) gemessen wurden, zeigten die neuen lanthanhaltigen Legierungen in der Nähe des Ruhepotentials einen Aktiv-Passiv-Übergang, der bei der lanthanfreien Standardlegierung Ti 6Al 4V nicht auftrat. Dieser Übergang wurde daher der Auflösung von Lanthan zugeordnet, was sowohl durch entsprechende analytische Untersuchungen der Elektrolytlösung nach Messung einer Stromdichte-Potentialkurve (Nachweis von gelöstem La) als auch durch REM-Untersuchungen nach Auslagerungsversuchen (Herauslösung von La-Partikeln aus der Oberfläche) bestätigt werden konnte. In künstlichem Speichel verhielten sich alle Legierungen (Standardlegierung und lanthanhaltige Legierungen) ähnlich. Es wurde kein Aktiv-Passiv-Übergang in den Stromdichte-Potentialkurven beobachtet und so blieben die Lanthan-Partikel in der Oberfläche auch nach der Auslagerung erhalten. Im künstlichen Speichel bildete sich eine Phosphatschicht auf der Oberfläche aus, die auch für die deutliche Verschiebung des Ruhepotentials verantwortlich ist. Das Verhalten ändert sich, wenn Fluorid-Ionen anwesend sind. Der Anstieg des Ruhepotentials mit der Zeit bleibt aus und die Stromdichten sind deutlich höher als in dem Elektrolyt ohne Fluoridzusatz. Der korrosive Angriff durch das Fluorid spiegelt sich auch in entsprechenden Impedanzkurven wieder und kann durch REM-Untersuchungen an korrodierten Proben nachgewiesen werden. Dabei zeigte die Standardlegierung Ti 6Al 4V einen gleichmäßigen Flächenangriff, während bei den neuen lanthanhaltigen Legierungen die La-Partikel zum Teil herausgelöst wurden bzw. schwerlösliche Lanthanfluoride bildeten, die in den Poren zurückblieben. Den stärksten Angriff bei allen Proben zeigte die 0,25 molare Schwefelsäure. Hier wurde das Lanthan an

der Oberfläche vollständig herausgelöst. Auch die Standardlegierung (Ti 6Al 4V) wies eine stark geätzte Oberfläche auf. Alle Legierungen zeigten in den Stromdichte-Potentialkurven einen Aktiv-Passiv-Übergang nahe des Ruhepotentials und die Korrosionsstromdichten am Ruhepotential lagen noch über denen in künstlichem Speichel mit NaF-Zusatz. Impedanzserienmessungen in 10%iger CaCl_2 -Lösung zeigten, dass die lanthanhaltigen Legierungen zunächst bei niedrigen Frequenzen einen deutlich geringeren Phasenwinkel und niedrigere Impedanzwerte als die Standardlegierung aufwiesen. Mit der Zeit glichen sich die Werte – und damit die Korrosionseigenschaften – jedoch denen der Vergleichslegierung an. Dies kann folgendermaßen erklärt werden. Zunächst befinden sich an der Oberfläche frei zugängliche Lanthanpartikel, die sich aufgrund ihrer geringen Korrosionsbeständigkeit auflösen. Dadurch bleibt an der Oberfläche eine Legierungszusammensetzung übrig, die in etwa der Standardlegierung entspricht und damit auch ein gleichartiges Korrosionsverhalten zeigt.

Bei den Auslagerungsversuchen in den unterschiedlichen Medien verhielten sich die gegossenen und gestauchten Legierungen sehr ähnlich. Vor allem bei der Standardlegierung Ti 6Al 4V konnten jedoch Unterschiede im „Angriffsmuster“ festgestellt werden. Während bei der gegossenen Legierung ein gleichmäßiges Aufrauen der Oberfläche beobachtet wurde, zeigte die gestauchte Legierung ein terrassenförmiges Muster. Auch bei den lanthanhaltigen Proben weist die Matrix, in der die Lanthanpartikel eingebettet sind, solch ein Muster auf. Diese Muster - vor allem nach Angriff der Schwefelsäure - erinnern sehr an die Gefügestrukturen der Legierungen. Die Gusslegierungen bilden ein feinnadeliges Martensitgefüge aus, während die umgeformten Legierungen ein Widmannstätten-Gefüge besitzen, welches sich durch breitere α -Lamellen auszeichnet. Zur näheren Charakterisierung der lokalen Korrosionseigenschaften wurde die Rasterkelvinsonden-Kraftmikroskopie (SKPFM) eingesetzt. Mit ihrer Hilfe konnten lokale Oberflächenpotentialunterschiede für die verschiedenen Legierungen gemessen werden. Es zeigte sich, dass die Lanthanpartikel ein deutlich negativeres Potential besitzen als die umgebende Matrix, was die deutlich geringere Korrosionsbeständigkeit erklärt. Innerhalb der Matrix wurden für die α -Phase negativere Werte gemessen als für die β -Phase, was auf eine geringere Korrosionsstabilität der α -Phase hindeutet.

Um den Einfluss der Korrosion auf das mechanische Verhalten der Legierungen zu untersuchen, wurden LCF-Proben der Standardlegierung und der neuen Automaten-titanlegierung Ti 6Al 4V 0.9La in verschiedenen Medien ausgelagert und erst anschließend dem Langzeitstabilitätstest unterzogen. Insbesondere die Proben der Legierung Ti 6Al 4V 0.9La, die in künstlichem Speichel mit NaF und in Schwefelsäure ausgelagert wurden, versagten nach geringerer Testdauer. Die Standardlegierung zeigte unabhängig vom Auslagerungsmedium für alle Proben die gleichen Festigkeitsmerkmale wie eine nicht ausgelagerte Probe. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass schon eine geringe Kerbenbildung, wie sie durch das Herauslösen von Lanthanpartikeln und fortschreitende

Korrosion entlang der Korngrenzen auftreten kann, starke Auswirkungen auf die Ermüdungsfestigkeit haben kann. Ein gleichmäßiger Flächenangriff wie im Fall der Standardlegierung Ti 6Al 4V ist dagegen weniger kritisch.

Zum Abschluss des Projektes wurde die Korrosionsbeständigkeit von kleinen Bauteilen, welche aus der Standardlegierung und der unter industriellen Bedingungen hergestellten neuen Automatentitanlegierung gefertigt wurden, untersucht. Die Auslagerung erfolgte für 3 Wochen in künstlichem Meerwasser. Alle Bauteile zeigten eine gute Beständigkeit. Es konnte weder eine optische Veränderung der Proben noch ein Gewichtsverlust festgestellt werden.

Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Im Rahmen des Projektes wurden die Legierungen Ti 6Al 4V xLa soweit untersucht, dass ein Einsatz in der Industrie direkt möglich ist. Sowohl die Mikrostrukturentwicklung als auch mechanische und technologische Eigenschaften sind bekannt. Die Korrosionsstabilität der Legierungen, welche in vielen Anwendungsgebieten eine Rolle spielt, konnte ebenfalls genau untersucht werden.

Durch die industrielle Herstellung einer lanthanhaltigen Legierung und der sich anschließenden Fertigung von Musterbauteilen konnte die Umsetzung in industrielle Produkte erfolgreich gezeigt werden.

Es ergeben sich Einsatzmöglichkeiten in der Bio- und Medizintechnologie, dem Anlagen- und Apparatebau oder der Sanitärtechnik. Aufgrund der Stabilität gegenüber Meerwasser sind auch Anwendungen im Schiffbau oder der Offshore-Technik denkbar.

Da die Dauerfestigkeiten gegenüber der Standardlegierung Ti 6Al 4V vermindert sind, ist ein Einsatz im Flugzeugbau nicht möglich. Ein Folgeprojekt, welches ebenfalls durch die AiF gefördert wird, soll das Potenzial neuer, leicht spanbarer Legierungen untersuchen, welche aufgrund homogener Partikelverteilungen günstigere Duktilitäts- und Ermüdungseigenschaften haben könnten.

Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

Titanlegierungen werden in zahlreichen verschiedenen Branchen eingesetzt, wobei Nischenprodukte hier häufig durch kleine oder mittelständische Unternehmen produziert werden. Gerade diesen Unternehmen ist es jedoch nicht möglich, die notwendige Datenbasis für die Anwendung einer solchen neuen Legierung aus eigener Kraft zu schaffen. Diese Datenbasis kann nun mit den Ergebnissen dieses Projektes bereitgestellt werden. Auf der anderen Seite ergibt sich durch die stark verbesserte Verarbeitbarkeit der neuen Legierung ein wesentlicher Vorteil, der auch zu Kostenreduktionen führen sollte.

6 Literaturverzeichnis

- [1] J.C. Williams and S. Gosh. Materials Science Forum. In Proceedings of Thermec 2003, page 4609, Switzerland, 2003. TransTech Publications.
- [2] J. Donarchie (Ed.). Titanium – A Technical Guide. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998.
- [3] D.M. Brunette (Ed.). Titanium in Medical Applications. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Deutschland, 2001.
- [4] G. Lütjering and J.C. Williams. Titan. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Deutschland, 2003.
- [5] M. Peters and C. Leyens (Hrsg.). Titan und Titanlegierungen. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2002.
- [6] J.R. Wood. Recent Titanium Developments in the USA. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 1–12, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [7] R. Boyer, G. Welsch, and E.W. Collings (Hrsg.). Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998.
- [8] S. Miyamoto. Recent Titanium Industries in Japan. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 39–48, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [9] L. Zhou. Recent Developments and the Future of Titanium in China. In J. Albrecht, G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 59–68, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [10] Y. Mantani, Y. Takemoto, M. Hida, and A. Sakakibara. Tensile Property of α -Martensite Structure in Ti-8Mass%Mo Alloy. In J. Albrecht, G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 1511–1518, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [11] J.C. Fanning and R.R. Boyer. Properties of TIMETAL 555 – A New near-Beta Titanium Alloy for Airframe Components. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 2643–2650, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [12] S.Q. Li and R.M. Liu. Microstructure and Properties of a Nd-Containing High Temperature Titanium Alloy. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 1499–1504, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [13] D. Vojtech, T. Kubatik, and B. Bartova. Improvement of Oxidation Resistance of Ti-Based Alloys with Silicon. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 2059–2066, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [14] N. Matsukura, T. Yashiki, A. Okamoto, Y. Miyamoto, and Y. Yamamoto. Heat resistant Alloy Ti-1.5%Al. In Kobe Steel Ltd., editor, Kobe Steel Engineering Report, page 73, Osaka, Japan, 2004. Kobe Steel, Japan.
- [15] G.Z. Chen, D.J. Fray, and T.W. Farthing. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, 407:361, 2000.

- [16] C.M.Ward-Close. Titanium Developments in the UK. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 27–39, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [17] S. Nakamura. Machinability of Free-Machining Pure Titaniums and Free-Machining Titanium Alloys. *Denki Seiko*, 60:272–278, 1989.
- [18] Y. Kosaka, J.C. Fanning, and S.P. Fox. Development of Low Cost High Strength Alpha/Beta Alloy with Superior Machinability. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 3027–3034, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [19] M. Bäker. Finite Element Simulation of Chip Formation. Shaker Verlag, Aachen, 2004. Habilitationsschrift.
- [20] J. Rösler, M. Bäker, and C. Siemers. Mechanisms of Chip Formation. In H.K. Tönshoff and F. Hollmann, editors, Hochgeschwindigkeitsspanen), 2005.
- [21] Technische Universität Braunschweig (J. Rösler M. Bäker C. Siemers). Deutsches Patent Pat.-No. DE 103 32 078 Verfahren zum Zerspanen eines Werkstücks aus einer Titan-Basis-Legierung. In DPMA-Veröffentlichungen, 2004.
- [22] C. Siemers, M. Bäker, C. Grusewski, D. Mukherji, and J. Rösler. Querschnittpräparation von Spänen aus Ti 6Al 4V für die Analyse im Transmissionselektronenmikroskop – Verfahren und erste Ergebnisse. *Praktische Metallographie*, 38:591–603, 2001.
- [23] C. Siemers, D. Mukherji, M. Bäker, and J. Rösler. Deformation and Microstructure of Titanium Chips and Workpiece. *Zeitschrift für Metallkunde*, 92:853–859, 2001.
- [24] C. Siemers, D. Mukherji, C. Grusewski, and J. Rösler. Preparation Method of Ti 6Al 4V Quick-Stop Specimens for Cross-Sectional TEM Analyses. *Praktische Metallographie*, 41:69–80, 2004.
- [25] C. Siemers, M. Bäker, D. Mukherji, and J. Rösler. Microstructure Evolution in Shear Bands during the Chip Formation of Ti 6Al 4V. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 839–846, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [26] C. Siemers, M. Bäker, and J. Rösler. The free machining Titanium Alloy Ti 6Al 4V0.9La. *Rare Metal Materials and Engineering*, 35:320–323, 2006.
- [27] J.P.A Lofvander, S.A. Court, H.L. Fraser, G.K. Scarr, and R.A. Amato. The effect of the alpha/beta transition on the stability of rare-earth oxide particles in rapidly solidified Ti alloys. *International Journal of Solidification UK*, 4:23–36, 1988.
- [28] Materialeigenschaften Yttriumoxid: www.goodfellow.com [Stand: 30.032009]
- [29] J. Deng and G.J. Yang. The Role of Rare Earth Elements in Titanium and Its Alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, 22:1–11, 1993.
- [30] A. Robin, J.P. Meirelis, Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of Ti-6Al-4V and Ti-23Ta alloys in artificial saliva, *Materials and Corrosion*, **58** (2007), 173.
- [31] D. Ende, K.-M. Mangold, „Impedanzspektroskopie“, *Chemie in unserer Zeit*, **27**(3) (1993), 134-140.

- [32] ASTM D1141 -90, *Standard Specification for Substitute Ocean Water*, Annual Book of ASTM Standards, Section 11: Water and Environmental Technology, 1993.
- [33] M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (25) (1991), 2921.
- [34] J.H.W. de Witt. Local potential measurement with the SKPFM on aluminium alloys, *Electrochim. Acta*, **49** (2004), 2841.
- [35] F.M. Serry, K. Kjoller, J.T. Thornton, R.J. Tench, D. Cook. Electric Force Microscopy, Surface Potential Imaging, and Surface Electric Modification with the Atomic Force Microscope (AFM), Veeco AN27, Rev A1, (2004).
- [36] J. Erwert. Bestimmung thermischer Kennwerte an TiAl6V4 und Automatentitan (TiAl6V4La0,8 und TiAl6V4La1,5). Studienarbeit. Institut für Werkstoffe, TU Braunschweig, 2005.
- [37] J. Erwert. Charakterisierung von Titanlegierungen mit seltenen Erden. Diplomarbeit. TU Braunschweig, 2006.
- [38] H. von Senden genannt Haverkamp. Phasenanalyse an lanthanhaltigen Titanwerkstoffen mittels konventioneller Röntgenstrahlung und hochenergetischer Synchrotronstrahlung. Experimentelle Diplomarbeit. Institut für Werkstoffe, TU Braunschweig, 2006.
- [39] M. Dettmer. Ermittlung der Umformparameter für lanthanhaltige Titanlegierungen. Diplomarbeit, Institut für Werkstoffe, TU Braunschweig, 2007.
- [40] S. Röddecke. Ermittlung dynamischer Werkstoffkennwerte von Automatentitanlegierungen. Experimentelle Studienarbeit, Institut für Werkstoffe, TU Braunschweig, 2008.
- [41] J. Yamazoe, M. Nakagawa, Y. Matono, A. Takeuchi, K. Ishikawa. The development of Ti alloys for dental implant with high corrosion resistance and mechanical strength, *Dent. Mater. J.*, **26** (2007), 260.
- [42] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005.
- [43] Thales, Auswertesoftware für Elektrochemische Messungen Version 4.14, Zahner Messsysteme, Kronach, 2008.
- [44] Gamry Application Notes. Getting started with electrochemical corrosion measurements; www.gamry.com.
- [45] D. Mareci, G. Ungureanu, D. M. Aelenei, J. C. Mirza Rosca. Electrochemical characteristics of titanium based biomaterials in artificial saliva, *Mater. Corr.*, **58** (2007), 848.
- [46] S. Tamilselvi, R. Murugaraj; N. Rajendran. Electrochemical impedance spectroscopic studies of titanium and its alloys in saline medium, *Mater. Corr.*, **58** (2007), 113.
- [47] S. L. de Assis, St. Wolyneec, I. Costa. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, **51** (2006), 1815.

- [48] A. K. Shukla, R. Balasubramaniam, S. Bhargava. Properties of passiv film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions, *Intermetallics*, **13** (2005), 631.
- [49] O. Vatel, M. Tanimoto. Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of semiconductor devices, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995), 2358.
- [50] S. Decossas, J.J. Marchand, G. Bremond. Electrical characterisation of local electronic properties of self-assembled semiconductor nanostructures using AFM, *Physica E*, **23** (2004), 396.
- [51] M. Femenia, C. Canalias, J. Pan, C. Leygraf. Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and Magnetic Force Microscopy for Characterization of Duplex Stainless Steels, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003), B274.
- [52] N. Sathirachinda, R. Petterson, J. Pan. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS, *Corr. Sci.*, **51** (2009), 1850.
- [53] V. Guillaumin, P. Schmutz, G.S. Frankel. Characterization of Corrosion Interfaces by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Technique, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001), B163.
- [54] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf, S. Norgren. The Role of Intermetallic Particles in Localized Corrosion of an Aluminium Alloy Studied by SKPFM and Integrated AFM/SECM, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), C211.

7 Liste der Veröffentlichungen

- [1] C. Siemers
Fortschrittliche Titanlegierungen durch Partikelausscheidung
Edelstahl Aktuell, KCI Publishing, April 2010, in Druck
- [2] S. Benfer, C. Siemers, J. Rösler, W. Fürbeth
Influence of La-content and Microstructure on the Corrosion Properties of a New Free Machining Titanium Alloy
ECS Transactions, **25** (2010), in Druck.
- [3] C. Siemers, J. Laukart, B. Zahra, J. Rösler
Development of Advanced and Free-machining Titanium Alloys,
Proceedings of the COM2010 (Conference of Metallurgists), Vancouver, Canada, October 3rd – 6th 2010 submitted to COM2010, March 2010
- [4] C. Siemers, J. Laukart, B. Zahra, J. Rösler
Characterisation of Advanced and Free-Machining Titanium Alloys by Synchrotron Radiation
Proceedings of the SNI2010, Berlin, Germany, February 24th – 26th 2010, pp. 233, 2010.
- [5] C. Siemers, J. Laukart, J. Roesler
Development of Free-machining ($\alpha+\beta$)-Titanium Alloys
Proceedings of the 1st MAMINA Conference in 7th International Conference on Modern Practice in Stress and Vibration Analysis (MPSVA'09), Cambridge, UK, September 8th – 10th 2009, pp. 79 – 89, 2009
- [6] Feyerabend, F.; Siemers, C.; Willumeit, R.; Jencus, P.; Rösler, J.
Cytocompatibility of a free machining titanium alloy containing lanthanum
Journal of Biomedical Materials Research Part A (JBMR-A), Vol. 90A, Issue 3, pp. 931 – 939, Wiley, September 2009
- [7] J. Laukart, C. Siemers, J. Rösler
Microstructure-properties relationship of a new lanthanum containing Ti Al6 V4 alloy
Proceedings of the 8th International Advanced Metal Materials and Technologies Conference (AMMT'2009), Vol. 1, 425 – 434, Saint Petersburg, Russia, June 24th – 26th 2009, ISBN 978-5-7422-2308-5

- [8] Rösler, J.; Bäker, M.; Siemers, C.
Method for Machining a Workpiece made from a Titanium-based Alloy
European Patent No. EP 1644158, European Patent Bulletin 08/51, December 2008
- [9] S. Benfer, C. Siemers, P. Jencus, J. Rösler, W. Fürbeth
Corrosion properties of a new free machining titanium alloy
Proc. Eurocorr 2008, Edinburgh (2008), CD, Paper 1115
- [10] P. Jencus, C. Siemers, M. Kopsidis, J. Rösler
Influence of Lanthanum on the alpha-beta Transformation Kinetics in Ti 6Al 4V
Proceedings of the Titanium 2007 world conference Vol. I
Kyoto, Japan 2007, pp. 407-410
- [11] C. Siemers, P. Jencus, M. Baeker, J. Roesler, F. Feyerabend
A new free machining Titanium alloy containing Lanthanum
Proceedings of the Titanium 2007 world conference Vol. I
Kyoto, Japan 2007, pp. 709 – 712
- [12] P. Jencus, C. Siemers, C. Wobken
In-situ High-temperature Analysis of Lanthanum Particles in Free-machining Titanium Alloys
HASYLAB Annual Report 2007, Hamburg, Germany, 2007, pp. 635 – 636
- [13] C. Siemers, P. Jencus, H. Haverkamp, B. Laux
Structure Analysis of Lanthanum containing Titanium Alloys using Hard X-ray
HASYLAB Annual Report 2006, Hamburg, Germany, 2006, pp. 719 – 720