

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Optimierung der spanenden Bearbeitung der molybdänhaltigen Titanlegierung Ti 15Mo für den Einsatz in der Medizintechnik

der Forschungsstelle(n)

TU Braunschweig / Institut für Werkstoffe (FSt. 1)
DECHEMA Forschungsinstitut (FSt. 2)

Das IGF-Vorhaben 16841 N
der Forschungsvereinigung DECHEMA e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Braunschweig, den

Dr. Carsten Siemers

Frankfurt, den

Dr. W. Fürbeth

Ort, Datum

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Zusammenfassung

Im Rahmen des AiF Projektes 16841 N wurde die Titanlegierung Ti 15Mo untersucht. Ziel war es, die Vorgänge beim Zerspanen zu verstehen und den Prozess zu optimieren. Dazu musste zunächst ein tieferes Verständnis darüber gewonnen werden, welche Auswirkungen von außen eingebrachte Einflüsse wie Temperatur und Druck ausüben. Dies wurde an Hand von umfassenden Wärmebehandlungen, Phasenanalysen, Umformversuchen und mechanischen Prüfungen erarbeitet.

Die Legierung liegt nach einer Wärmebehandlung oberhalb der Transus Temperatur mit anschließender Wasserabschreckung metastabil vor. Die Ausscheidung von α -Phase wird unterdrückt, allerdings scheidet sich die ω -Phase athermisch aus, so dass das Gefüge aus globularen β -Körnern mit nano-kristallin ausgeschiedener ω -Phase besteht. Größere Mengen an ω -Phase scheiden sich relativ schnell bei Temperaturen ab ungefähr 250 °C aus. Abhängig von der Temperatur und der Zeit sorgt die Menge der ausgeschiedenen ω -Phase für eine Zunahme der Zugfestigkeit mit starker Abnahme der Bruchdehnung oder einer starken Aufhärtung und Versprödung des Materials. In geringen Mengen ist die ω -Phase in der Lage, die Dauerfestigkeit zu erhöhen.

Beim Zerspanen der Legierung Ti 15Mo treten lange Späne auf. Insgesamt lässt sich das Material schlecht maschinell bearbeiten. Bei unzureichender Kühlung kann es zur Ausscheidung von ω -Phase während des Prozesses kommen. Auch bei ausreichender Menge an Kühlschmierstoff kann es zu Verschweißungen zwischen dem abgetragenen Material und der erzeugten Fläche kommen. Eine Nachbearbeitung ist unerlässlich. Außerdem sollten Bohrungen und Abtragungen des Materials in mehreren kleinen Schritten erfolgen, um das Material weniger zu belasten. Eine thermo-mechanisch beeinflusste Zone wurde bei allen durchgeführten Zerspanexperimenten (Bohren und Fräsen) gefunden. Für die Legierung wurden optimierte Parameter für die zerspanende Bearbeitung erarbeitet und weitere Empfehlungen gegeben.

Die Legierung Ti 15Mo wurde mit den seltenen Erdmetallen Lanthan und Neodym modifiziert. Die Elemente bewirken durch die Ausscheidung feiner Partikel eine Stabilisierung der Korngrenzen bei höheren Temperaturen. Außerdem führen die Partikel bei der maschinellen Bearbeitung zu einer leicht verbesserten Zerspanbarkeit.

Die Legierung Ti 15Mo zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Die Wärmebehandlung der Proben hat auch einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Proben. So kann bei Proben mit einem hohen Anteil an α -Phase Lokalkorrosion beobachtet werden, wenn der Elektrolyt besonders aggressiv ist, wie beispielsweise 16 % Salzsäure oder aber im Beisein von Fluoridionen, wenn gleichzeitig elektrochemische Polarisation stattfindet. Bei Erhöhung der NaCl Konzentration auf 1 Mol/l (58 g/l) zeigen alle Proben noch keine sichtbare Korrosion, sondern eine Passivierung. Hervorzuheben ist, dass das Vorhandensein von ω -Phase nicht zu einer sichtbaren Veränderung des Korrosionsverhaltens führt, da der Molybdängehalt in der ω -Phase im Vergleich zur α -Phase nur leicht reduziert ist und somit nur eine leicht verringerte Stabilität der ω -Phase im Vergleich zur β -Phase auftritt. Wie die meisten Titanlegierungen verringert sich die Stabilität der Proben bei Zugabe von Natriumfluorid, jedoch konnte auch in diesem Fall eine signifikante Korrosion nur durch gleichzeitige Polarisation der Probe erreicht werden. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass Ti 15Mo in Kochsalzlösungen passiviert, also seine schützende Oxidschicht, die im Wesentlichen aus TiO_2 besteht, verdickt.

Das Ziel des Projektes wurde erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele:

Das Ziel des Forschungsvorhabens war es, die spanende Bearbeitung von molybdänhaltigen Titanlegierungen mit geometrisch bestimmter Schneide (Bohren und Fräsen) zu verstehen und zu optimieren. Dies sollte exemplarisch an der metastabilen binären Legierung Ti 15Mo geschehen, die als eine der wenigen Implantatlegierungen der zweiten Generation bereits eine medizinische Zulassung besitzt.

Angestrebt war eine bestmögliche Oberflächenqualität bei guter Korrosionsbeständigkeit. Die Ausscheidung der versprödenden ω -Phase sollte unterdrückt werden. Außerdem sollte auch darauf geachtet werden, dass keine α -Phase ausgeschieden wird, da diese bereits in geringer Menge den E-Modul erhöht. Eine nachträgliche Lösungsglühung ist auf Grund von Geometrieänderungen oftmals nicht möglich. Die Schnittleistung sollte maximiert werden, um so eine wirtschaftliche Fertigung von Bauteilen der Medizintechnik aus Ti 15Mo zu ermöglichen. Weiterhin sollten auch die Einflüsse der spanenden Bearbeitung und damit einhergehende Mikrostrukturveränderung auf das Korrosionsverhalten untersucht werden.

Da metastabile Titanlegierungen oberhalb der β -Transus-Temperatur zu verstärktem Kornwachstum neigen, sollte das Gefüge der Legierung durch das Zulegieren von Lanthan stabilisiert werden.

Ergebnisse:

Zunächst wurde ausgiebig das Ausscheidungsverhalten der ω - und α -Phase untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich zwar die Ausscheidung der α -Phase durch eine Lösungsglühung unterdrücken lässt, aber sich die ω -Phase athermisch ausscheidet und somit immer im Material vorliegt. Des Weiteren führen bereits kurze Zeiten bei niedrigen Temperaturen (ab 250°C) zur Ausscheidung größerer Mengen. Gezielt eingesetzt kann die ω -Phase eine Festigkeitssteigerung und eine Erhöhung der Dauerfestigkeit bewirken. Unkontrolliert ausgeschieden wirkt sie dagegen stark versprödend.

Bei ausreichender Menge Kühlschmierstoff kommt es im Material beim Zerspanen nicht zur Ausscheidung von α -Phase und die ausgeschiedene ω -Phase bleibt auf eine positiv wirkende Menge begrenzt. Die beim Zerspanen erzeugten Oberflächen sind von mäßiger Qualität. Dies lässt sich aber kaum verhindern, da das abgetragene Material teilweise wieder mit der neuen Oberfläche verschweißt. Es konnte gezeigt werden, dass bestimmte Parametersätze deutlich bessere Ergebnisse liefern als andere. Die Fertigung in einem Schritt ist aber nicht möglich, eine Nachbearbeitung muss durchgeführt werden, z.B. mittels Honen oder Schleifen.

Die seltenen Erdmetalle Lanthan und Neodym bewirken beide durch die Ausscheidung von feinen Partikeln auf den Korngrenzen eine Stabilisierung des Gefüges. Zu Beginn des Projekts wurden systematische Korrosionsuntersuchungen des Werkstoffs in verschiedenen Medien durchgeführt, um das grundlegende Verhalten von Ti 15Mo und seiner verschiedenen Wärmebehandlungen besser zu verstehen. Im Anschluss daran wurde eine Modifikation mit β -, ($\alpha+\beta$)- und ω -Gefüge näher untersucht und mit der Reintitansorte Ti grade 1 verglichen. Die Legierung Ti 15Mo zeigt im Falle von vorhandener α -Phase lokale Korrosion, nicht aber bei Vorhandensein von ω -Phase. Dies wurde in den Medien NaCl, HCl und NaCl mit Zusatz von Natriumfluorid gezeigt.

Nachfolgend werden die einzelnen Ergebnisse ausführlich dargestellt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
1 Einleitung	3
1.1 Titanwerkstoffe.....	3
1.2 Metallurgie metastabiler β -Titanlegierungen	3
1.3 Metastabile β -Titanlegierungen in der Medizintechnik.....	4
1.4 Spanende Bearbeitung metastabiler β -Titanlegierungen.....	4
1.5 Das binäre System Titan-Molybdän	5
1.6 Eigene Vorarbeiten	6
1.6.1 Untersuchung der Zerspanung von Titanwerkstoffen und Legierungsdesign	6
1.6.2 Phasenumwandlungen bei der Bearbeitung der Legierung Ti 15Mo.....	8
2 Experimentelle Untersuchungen	10
2.1 Bestimmung der β -Transus-Temperatur.....	10
2.2 Wärmebehandlungen	11
2.3 Präparation der Proben	11
2.4 Optische Analysen.....	14
2.5 Phasenanalyse mittels Synchrotronstrahlung	14
2.6 Ermittlung mechanischer Eigenschaften	16
2.6.1 Härtemessung	16
2.6.2 Zugversuche bei Raumtemperatur	16
2.6.3 Warmzugversuche	16
2.6.4 Dauerschwingversuche.....	16
2.7 Legierungsherstellung	17
2.8 Thermo-mechanische Umformung.....	18
2.8.1 Quasistatische Umformung – Stauchen	19
2.8.2 Dynamische Umformung – Rundkneten.....	19
2.9 Zerspanexperimente.....	20
2.10 Experimentelles Korrosionsversuche.....	23
2.10.1 Apparaturen.....	23
2.10.2 Verwendete Proben	23
3 Ergebnisse und Auswertung.....	25
3.1 Untersuchung der Legierung Ti 15Mo im Anlieferungszustand.....	25
3.2 Untersuchung der Legierung Ti 15Mo im lösungsgeglühten Zustand	30
3.3 Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Zeit auf die Legierung Ti 15Mo.....	34
3.3.1 Wärmebehandlungen bei 2xx°C an der Legierung Ti 15Mo	36
3.3.2 Wärmebehandlungen bei 3xx°C an der Legierung Ti 15Mo	36

3.3.3	Wärmebehandlungen bei 4xx°C an der Legierung Ti 15Mo	38
3.3.4	Wärmebehandlungen bei 5xx°C an der Legierung Ti 15Mo	40
3.3.5	Wärmebehandlungen bei 600°C an der Legierung Ti 15Mo	42
3.3.6	Wärmebehandlungen bei 700°C an der Legierung Ti 15Mo	43
3.4	Warmzugversuch	45
3.5	Auswertung Bohrversuche	47
3.6	Auswertung Fräsversuche.....	55
3.7	Dauerschwingversuche an ω -gehärteten Proben	58
3.8	Legierungsentwicklung	60
4	Resultate Korrosionsuntersuchungen.....	67
4.1	Voruntersuchungen von Gefügeständen.....	67
4.2	Elektrochemische Voruntersuchungen	69
4.2.1	Ruhepotentialverläufe über 90 Minuten Expositionszeit	69
4.2.2	Stromdichte-Potentialkurven nach 90 Minuten Expositionszeit.....	73
4.2.3	Cyclovoltammetrie in NaCl und NaF Lösung.....	78
4.3	Vergleich ausgewählter Wärmebehandlungen von Ti15Mo mit TiGr1	80
4.3.1	Stromdichte-Potentialkurven nach 90 min und 12 Stunden.....	80
4.3.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	82
4.3.3	REM Aufnahmen nach 12 Stunden Expositon und Polarisation	88
4.3.4	REM Aufnahmen nach 72 Stunden Impedanzmessung.....	92
4.4	Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM)	96
4.5	Einfluss von Wasserstoffperoxid auf Ti15Mo.....	98
4.6	Temperatureffekte	100
4.7	Kritische Betrachtung der Messungen in Fluoridlösung.....	102
5	Zusammenfassung.....	104
5.1	Allgemein	104
5.2	Auswirkung auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt	106
5.3	Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen	107
6	Literatur.....	108
	Liste eigener Veröffentlichungen.....	112
	Schutzrechte	113
	Bezug zum Verwendungsnachweis.....	113
	Förderhinweis.....	113
	Plan zum Ergebnistransfer	114

1 Einleitung

1.1 Titanwerkstoffe

Titanlegierungen werden wegen ihrer hohen spezifischen Festigkeit seit etwa 50 Jahren insbesondere in der Luft- und Raumfahrttechnik eingesetzt [1]. Die gute Biokompatibilität der Titanlegierungen, die durch die dünne Titanoxidschicht begründet ist, hat zum Einsatz von Titanwerkstoffen in der Medizintechnik, unter anderem in der Osteosynthese und der Implantattechnik, geführt. Titanwerkstoffe sind nichtmagnetisch, so dass Patienten mit Titanimplantaten in Kernspintomographen problemlos untersucht werden können [2]. Ein weiteres wichtiges Kriterium für den Einsatz von Titanwerkstoffen in der Implantattechnik ist die Korrosionsbeständigkeit in Körperflüssigkeiten und Enzymen, da anderenfalls mit dem Auftreten toxischer Metallionen im Körper gerechnet werden muss [3].

Titan kommt unter Gleichgewichtsbedingungen in zwei verschiedenen Gittermodifikationen vor. Die Tieftemperaturphase, das α -Titan, besitzt eine hexagonale Elementarzelle annähernd dichtester Kugelpackung (hdp) und ist bis zu 882°C stabil. Die Hochtemperaturphase wird β -Titan genannt, ist kubisch raumzentriert (krz) und zwischen 882°C und dem Schmelzpunkt des Titans (etwa 1670°C) beständig [4]. Die Umwandlung von der β - zur α -Phase kann bei entsprechend hoher Abkühlgeschwindigkeit martensitisch erfolgen. Der Martensit hat entweder eine hexagonale (α' -Phase) oder orthorhombische (α'' -Phase) Struktur. Die Umwandlungstemperatur zwischen α - und β -Phase wird β -Transus-Temperatur genannt und lässt sich durch Zugabe von Legierungselementen verschieben [1]. Die beiden Titanelementarzellen haben unterschiedliche Eigenschaften. So hat die β -Phase im Vergleich zur α -Phase einen deutlich geringeren E-Modul [2].

1.2 Metallurgie metastabiler β -Titanlegierungen

Elemente, die die β -Phase bis hin zur Raumtemperatur stabilisieren können, sind unter anderem Vanadium, Niob oder Molybdän. Werden dem Titan nur geringe Mengen dieser β -Stabilisatoren zulegiert, liegt die Legierung bei Raumtemperatur vollständig in der α -Phase vor. Bei höherem Anteil an β -Stabilisatoren entsteht bei Raumtemperatur ein zweiphasiger Werkstoff. Die klassischen ($\alpha+\beta$)-Legierungen können martensitisch umwandeln. Die zweite Untergruppe der unter Gleichgewichtsbedingungen zweiphasigen Titanlegierungen sind die metastabilen β -Legierungen. Werden diese Werkstoffe von oberhalb der β -Transus-Temperatur in Wasser abgeschreckt, liegt bei Raumtemperatur ein einphasiges β -Gefüge vor (metastabiler Zustand, übersättigter Mischkristall), das bei Temperaturerhöhung partiell in die α -Phase umwandelt. Die zu untersuchende Legierung Ti 15Mo gehört zur Gruppe der metastabilen β -Legierungen.

Alle metastabilen β -Legierungen sind also ausscheidungshärtbar, werden in der Regel oberhalb der jeweiligen β -Transus-Temperatur thermo-mechanisch prozessiert und anschließend in Wasser abgeschreckt oder an Luft abgekühlt [1]. Entsprechende Legierungen liegen daher bei Raumtemperatur in der β -Phase mit einem relativ geringen E-Modul vor. Anschließend erfolgt in der Regel eine Lösungsglühung mit nachgestellter Alterung (Ausscheidungswärmebehandlung). Je nach Legierung bilden sich dann fein verteilte Partikel aus α -Phase (rund oder nadelförmig). Die β -Phase reichert sich entsprechend mit den β -stabilisierenden Elementen an. Dies verändert die Gitterkonstante der kubisch raumzentrierten Elementarzelle, die dann β' -Phase genannt wird [2]. Bei der Ausscheidungshärtung steigt der Elastizitätsmodul aufgrund des höheren Anteils an α -Phase wieder an.

Zudem führt eine Wärmebehandlung bei moderaten Temperaturen zwischen 200°C und 400°C bei einigen Legierungen zur Bildung der so genannten ω -Phase, die durch eine partielle Entmischung des β -Mischkristalls entsteht [5]. Die ω -Phase besitzt dann einen geringeren Anteil an β -stabilisierenden Legierungselementen und kann entweder eine kubisch raumzentrierte oder hexagonale Elementarzelle besitzen [4].

1.3 Metastabile β -Titanlegierungen in der Medizintechnik

Zurzeit werden neben verschiedenen Reintitansorten (CP-Ti Grade 2 und CP-Ti Grade 4) in der Knochenheilung vornehmlich ($\alpha+\beta$)-Legierungen wie Ti 6Al 4V, Ti 5Al 2,5Fe oder Ti 6Al 7Nb als Implantate im menschlichen Körper eingesetzt [6]. Der Einsatz dieser Legierungen der ersten Generation (z.B. als Hüft- oder Kniegelenkprothese) ist jedoch wegen deren vergleichsweise hohen Elastizitätsmoduli von etwa 110 GPa problematisch, da es an den Kontaktstellen zwischen Implantat und Knochenmaterial (Elastizitätsmodul zwischen 5 GPa und 40 GPa) aufgrund von *stress shielding* zu Knochenabbau kommen kann [3, 7]. Aus diesem Grund werden seit einigen Jahren vermehrt verschiedene (metastabile) β -Titanlegierungen für ihre Eignung als medizinische Implantate untersucht, da diese einen deutlich geringeren Elastizitätsmodul (zwischen 55 GPa und 85 GPa) aufweisen [3]. Letztendlich kann eine Ausscheidungshärtung durch α -Phase zur Festigkeitssteigerung in der Implantattechnik nur in geringem Umfang angewendet werden, da dies anderenfalls zu einer unerwünschten Steigerung des E-Moduls führen würde. Entsprechend werden in der Medizintechnik Legierungen benötigt, die sich durch andere Mechanismen verfestigen lassen, wie beispielsweise durch Mischkristallverfestigung, durch Kornfeinung oder durch Ausscheidungen, die sich nicht negativ auf den E-Modul auswirken. Mischkristallverfestigend in Titan wirken insbesondere Vanadium und Molybdän [3].

Der Einsatz des β -Stabilisators Vanadium wird aufgrund seiner Toxizität (sowohl reines Vanadium als auch das Oxid V_2O_5 sind toxisch) in der Implantattechnik zunehmend vermieden [3]. Die β -stabilisierende Wirkung von Molybdän (Dichte 10,2 g/cm³) ist deutlich stärker als diejenige von Niob (Dichte 8,4 g/cm³), daher werden maximal 15% Molybdän im Vergleich zu 30% Niob benötigt, um eine entsprechende metastabile β -Legierung mit niedrigem E-Modul bei vergleichbarer Dichte herzustellen [8]. Molybdän und Niob können dabei teilweise durch Zirkon oder Tantal substituiert werden [3]. Die Korrosionsbeständigkeit molybdänhaltiger Legierungen ist im Vergleich zu niobhaltigen Legierungen besser, was bei einem Einsatz als Implantatwerkstoff aufgrund der korrosiven Wirkung von Körperenzymen und Blut sehr vorteilhaft wäre [9].

Verschiedene binäre Titan-Molybdän- und Titan-Niob-Legierungen werden zurzeit auf ihre Eignung als Implantatwerkstoffe untersucht [10]. Martins et. al. weisen in diesem Zusammenhang auf die ausgezeichnete *in vitro* Biokompatibilität der Legierung Ti 15Mo hin [11]. Für die Legierung Ti 15Mo (E-Modul etwa 78 GPa) wurde daher bereits eine Zulassung für einen Einsatz in der Medizintechnik beantragt und erteilt [3]. Ein Einsatz von (metastabilen) β -Legierungen in der Implantattechnik ist also in Kürze zu erwarten. Weitere mehrkomponentige Titanlegierungen, wie zum Beispiel Ti 13Nb 13Zr (TNZ, metastabil β), Ti 12Mo 6Zr 2Fe (TMZF, β) oder Ti 35Nb 7Zr 5Ta (TNZT, β) werden intensiv erforscht, zeigen aber bisher bei einem geringen E-Modul (TNZT: $E \approx 55$ GPa) noch keine ausreichende Festigkeit (TNZT: $R_p \approx 600$ MPa) und/oder Verschleißbeständigkeit [3].

1.4 Spanende Bearbeitung metastabiler β -Titanlegierungen

Metastabile β -Titanlegierungen lassen sich generell nur schwer spanend bearbeiten [12]. Dies liegt in den chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des β -Titans begründet. Die hohe Reaktivität des Titans schränkt die Wahl der Schneidstoffe ein. Ein

Schneidkantenausbruch, wie er während der Titanbearbeitung häufig bei der Verwendung von Hartmetallschneidplatten zu beobachten ist, kann zum Eindringen von hochfesten Partikeln in die Bauteiloberfläche führen, so dass entsprechende qualitätssichernde Maßnahmen zur Bauteilkontrolle nötig sind, um eine Verminderung der Dauerfestigkeit zu vermeiden [2]. Die niedrige Steifigkeit führt zu einer elastischen Verformung des Materials unterhalb der Freifläche des Werkzeugs, was Toleranzprobleme bei der Fertigung und erhöhten Freiflächenverschleiß zur Folge hat. Hier wirkt sich der niedrige E-Modul der β -Phase besonders negativ aus, da die Bauteile zusätzlich zu Schwingungen angeregt werden. Die geringe Wärmeleitfähigkeit (von etwa 7 W/K·m für die Legierung Ti 15Mo) bewirkt, dass die beim Spanen ins Werkstück eingebrachte Wärme nur langsam in das Bauteil abfließen kann. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in der β -Phase ist um etwa zwei Größenordnungen höher, als diejenige in der α -Phase [2]. Das bedeutet, dass bei entsprechendem Wärmeeintrag in die Bauteiloberfläche mit einer Sauerstoffaufnahme und dem damit verbundenem α -casing gerechnet werden muss, das heißt eine durch interstitiell gelösten Sauerstoff aufgehärtete Randzone mit hohem α -Phasenanteil und einer geringen Ermüdungsbeständigkeit. Zudem entstehen bei der spanenden Bearbeitung in der Regel lange Späne, die eine automatisierte Fertigung erschweren [12]. Die Firma ATI Allvac Ltd., der zweitgrößte Titanhersteller aus den USA, gibt in ihrem technischen Datenblatt folgende Empfehlungen für die spanende Bearbeitung von β -Titanlegierungen und speziell der Legierung Ti 15Mo: (1) Verwendung von fabrikneuen, scharfen Werkzeugen. (2) Verwendung einer geringen Schnittgeschwindigkeit und eines großen Vorschubs. (3) Einsatz von chlorfreien Kühlstoffen. (4) Vermeiden des Eintrags von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in die Bauteiloberfläche insbesondere beim Schleifen [13].

1.5 Das binäre System Titan-Molybdän

Das binäre System Titan-Molybdän ist sehr komplex. Bei geringen Molybdängehalten von unter einem Prozent liegt nach dem Abkühlen ein einphasiges α -Gefüge vor [14]. Diese Umwandlung von β -Phase zur α -Phase kann bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten martensitisch, das heißt durch einen diffusionslosen Umklappvorgang in die α' -Phase, erfolgen. Bei einem Molybdängehalt zwischen 1% und etwa 10% entsteht beim Abschrecken aus dem Einphasengebiet orthorhombischer α'' -Martensit [15], der bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung in ein zweiphasiges ($\alpha+\beta$)-Gefüge umwandelt [16]. Bei Molybdängehalten von mehr als 13% bildet sich nach dem Abschrecken ein einphasiges β -Gefüge aus [17]. Eine Auslagerung bei Temperaturen oberhalb 300°C führt bereits nach einer Haltezeit von unter einer Minute zur Bildung einer kubischen ω -Phase, deren Molybdängehalt zwischen 7% und 10% liegt [18]. Die ω -Phase ist spröde, führt aber zu einer starken Verfestigung des Materials [4, 5]. Eine Auslagerung bei höheren Temperaturen über 500°C führt zunächst zu einer Vergrößerung der ω -Partikel mit einem Rückgang der Festigkeit, die bei längeren Haltezeiten dann in die hexagonale α -Phase umwandeln [19]. Ebenso kann die ω -Phase durch eine spannungsinduzierte, martensitische Umwandlung gebildet werden [20]. Ab einem Molybdängehalt von etwa 20 – 25% liegt eine voll stabilisierte β -Titanlegierung vor, für die keine thermisch aktivierten Phasenumwandlungen bekannt sind [19]. Spannungsinduzierte Phasenumwandlungen, wie sie beispielsweise beim Spanen durch hohe isostatische Drücke entstehen können, wurden bisher nicht untersucht.

Sollten die molybdänhaltigen Titanlegierungen (insbesondere die bereits zugelassene Legierung Ti 15Mo) für die Herstellung von medizinischen Implantaten verwendet werden, müssten geschmiedete Rohlinge durch verschiedene spanabhebende Verfahren bearbeitet werden. Eine thermische und mechanische Beeinflussung der Werkstückrandzone ließe sich dabei nicht vermeiden. Die spanende Bearbeitung von Legierungen aus dem Titan-Molybdän-

System wurde bisher jedoch nur wenig erforscht und es liegen nur sehr generelle Empfehlungen zur Bearbeitung vor, s. o. [13]. Durch die Erhöhung der Temperatur in der Randzone bei der spanenden Bearbeitung sind jedoch je nach Wärmeeintrag und Einwirkdauer Phasenumwandlungen zu erwarten, wenn der Molybdängehalt unterhalb 20% liegt. Da die verschiedenen Phasen unterschiedliche physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften haben, ist u. U. mit einer Verminderung der Lebensdauer aufgrund höherer Rissempfindlichkeit durch Kerbwirkung zu rechnen [2, 5].

Für einen zukünftigen, stärkeren Einsatz von Ti-Mo-Legierungen als Implantatwerkstoff ist es somit essentiell, die Vorgänge bei der Bearbeitung detailliert zu untersuchen, um geeignete Bearbeitungsparameter ableiten zu können. Hierbei ist auch der Einfluss auf das Korrosionsverhalten eingehend zu betrachten.

Untersuchungen am System Ti-Mo ergaben, dass mit zunehmendem Anteil an Molybdän die Korrosionseigenschaften verbessert werden. Es zeigte sich, dass die Passivstromdichte, die ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit des Systems darstellt, mit zunehmendem Molybdängehalt abnimmt [21]. Das System Ti 15Mo zeigt hierbei auch in chloridhaltigen Lösungen keine Lochkorrosion bei Potentialen bis zu 8 V gegen Normalwasserstoffelektrode. In einer Ringer-Lösung, die hauptsächlich Natriumchlorid, Calciumchlorid und Kaliumchlorid enthält und die als simulierte Körperflüssigkeit dient, konnte für Ti 15Mo eine deutliche Passivierung über einen Zeitraum von 400 h beobachtet werden [22]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das System Ti 15Mo nach 360 h in der Ringerlösung eine erniedrigte Passivstromdichte aufweist. Dies ist durch das Aufwachsen einer schützenden Oxidschicht zu erklären. Die Legierung Ti 20Mo wurde im lösungsgeglühten und gewalzten Zustand in 5-prozentiger Salzsäure korrodiert. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede im Korrosionsverhalten zwischen den verschiedenen Bearbeitungszuständen [23]. Je nach Art der Wärmebehandlung der Legierung Ti 15Mo können grobe α -Teilchen entstehen, die zu einer Verringerung der Korrosionsbeständigkeit führen. Die Abhängigkeit der Korrosionseigenschaften von Form, Größe und Verteilung der α -Phase ist bisher nicht ausreichend untersucht worden [24]. Untersuchungen der Korrosionsbeständigkeit der ω -Phase sind nach unserem Wissen an Ti 15Mo bisher nicht durchgeführt worden. Aufgrund der durch Bearbeitung eingebrachten ω -Phase ist es allerdings notwendig, systematische Untersuchungen zum Einfluss dieser Phase auf die Lokalkorrosion durchzuführen. Die Korrosionsuntersuchungen sollten daher sowohl integraler Natur sein, aber auch einen Schwerpunkt auf die lokalen Eigenschaften der ω -Phase setzen, da deren Einfluss von erheblicher Wichtigkeit für die zukünftige Anwendung des Werkstoffsystems Ti-Mo ist.

1.6 Eigene Vorarbeiten

1.6.1 Untersuchung der Zerspanung von Titanwerkstoffen und Legierungsdesign

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" bearbeitet und eine lanthanhaltige, leicht bearbeitbare Titanlegierung entwickelt [25-30]. Bei der Zerspanung lanthanhaltiger Legierungen wie Ti 6Al 4V La bildete sich in Abhängigkeit des Lanthangehalts ein kurz brechender Span aus, wenn ein Mindestgehalt von 0,6% Lanthan im Titanwerkstoff nicht unterschritten wird. 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 [31,32]. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass das Zulegieren der höher schmelzenden Elemente Yttrium und Erbium (Legierungen Ti 6Al 4V 0,8Y bzw. Ti 6Al 4V 0,9Er) nicht zur Bildung von Bröckelspänen führt, obwohl sie 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.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde im abgeschlossenen Projekt IGF 253 ZN eine lanthanhaltige, leicht spanbare Variante, das Automatentitan, der am häufigsten eingesetzten Titanlegierung (Ti 6Al V4) umfassend charakterisiert und für den industriellen Einsatz qualifiziert [33-37]. Die Prozesskette von der Materialherstellung über die Umformung bis hin zu verschiedenen Wärmebehandlungen wurde erarbeitet und auf Industrieprozesse übertragen. Insbesondere die Stabilität der Korngrößen bis hin zu 1100°C, bedingt durch die Behinderung des Kornwachstums durch ausgeschiedene Lanthanpartikel, führt zu einer einfachen Verarbeitung im Einphasengebiet. Zerspan- und Verschleißuntersuchungen bestätigten die gute Spanbarkeit. Neben der Bestimmung thermischer Kennwerte, wie beispielsweise der β -Transus-Temperatur, wurde das mechanische Verhalten analysiert. Die statische Festigkeit ist etwas erhöht, die Duktilität etwas vermindert, die Dauerfestigkeit für die lanthanhaltigen Varianten ist 10% geringer als für die Standardlegierung. Alle mechanischen Kennwerte erfüllen jedoch weiterhin die Anforderungen der ASTM B 348, was prinzipiell einen Einsatz in der Luft- und Raumfahrttechnik ermöglicht. Automatentitan ist biokompatibel [35] und hat eine vergleichbare Korrosionsbeständigkeit wie die Standardlegierung [34]. Zum Abschluss des Projekts wurden Musterbauteile für die Dentaltechnik hergestellt. Die Fertigungszeiten ließen sich bei Verwendung des Automatentitans um bis zu 75% reduzieren. Sobald größere Mengen der neuen Legierung produziert werden, ist eine industrielle Umsetzung der Ergebnisse zu erwarten.

Im weiteren AiF-Vorhaben IGF 16112 N wurde eine leicht bearbeitbare, duktile und gut gießbare ($\alpha+\beta$)-Titanlegierung entwickelt. Ausgangspunkt ist das Legierungssystem Ti-Al-Mo-Fe-Cu-La. Dabei wurde zunächst grundlegend der Einfluss der einzelnen Legierungselemente auf das Erstarrungsverhalten untersucht. Dies wurde benötigt, um eine Rissbildung beim Erstarren der Titanlegierung in einer Gussform zu vermeiden. Anschließend wurde die Legierung mit Blick auf ihre mechanischen Eigenschaften optimiert. Eine gute Zerspanbarkeit mit der Entwicklung kurz brechender Späne ist durch die Zugabe des Legierungselements Lanthan sichergestellt, da kurz brechende Späne in allen bisher untersuchten Varianten auftreten.

Im Rahmen eines von der Europäischen Kommission geförderten Projekts (PITN-GA-2008-211536), das durch das Institut für Werkstoffe koordiniert wird, werden seit September 2008 unter anderem leicht bearbeitbare metastabile β -Titanlegierungen auf Basis der Legierung Ti 15V 3Al 3Cr 3Sn unter Verwendung von Lanthan hergestellt [27, 38]. Da das im Grundwerkstoff enthaltene Zinn mit Lanthan eine hochschmelzende intermetallische Verbindung (La_5Sn_3) eingeht, wurde das Zinn durch Zirkon substituiert. Die entsprechende Legierung Ti 15V 3Al 3Cr 2Zr 0,9La bildet beim Spanen kurz brechende Späne aus. Die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit werden zurzeit untersucht.

Eine systematische Studie an zwei Reintitansorten (CP-Ti Grades 2 und 4) und vier Titanlegierungen (Ti 6Al 2Sn 4Zr 2Mo (near- α), Ti 6Al 4V ($\alpha+\beta$), Ti 15V 3Al 3Cr 3Sn (metastabil β), Ti 5Al 5V 5Mo 3Cr 0.5Fe (metastabil β)) zeigte, dass geringe Mengen an seltenen Erdmetallen (hier: Lanthan und Erbium) das Gefüge stabilisieren und

Wärmebehandlungen bis zu 200°C oberhalb der jeweiligen β -Transus-Temperatur nicht zu Kornwachstum führen. Dabei ist es unerheblich, ob die seltenen Erdmetalle in reiner Form oder als intermetallische Verbindung vorliegen. [39]. Eine Gefügestabilisierung ist insbesondere für metastabile β - und β -Legierungen von entscheidendem Vorteil, da diese in der Regel im Einphasengebiet umgeformt werden [2].

1.6.2 Phasenumwandlungen bei der Bearbeitung der Legierung Ti 15Mo

Mögliche Phasenumwandlungen molybdänhaltiger Titanlegierungen in Folge spanender Bearbeitung wurden exemplarisch in Fräs- und Schleifversuchen an der Legierung Ti 15Mo untersucht. Dazu wurden zunächst etwa 300 g der Legierung Ti 15Mo im Plasma-Lichtbogenofen (PB-CHM - Plasma Beam Cold Hearth Melting) des Instituts für Werkstoffe erschmolzen und in Plattenform (3 mm x 50 mm x 70 mm) vergossen. Die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs betrug etwa 85,5% Titan und 14,5% Molybdän (Mittelwert aus einer EDX-Flächenmessung). Auf eine Umformung wurde bewusst verzichtet, um Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge auszuschließen, die eine mögliche β - ω -Phasenumwandlung überlagern könnten. In Anlehnung an die durch ATI Allvac Ltd. vorgeschlagene Wärmebehandlung [13], wurde die Platte jedoch nach dem Gießen bei 800°C für 45 Minuten geglüht und an Luft abgekühlt (Einstellen eines spannungsfreien Zustandes). Nach der Wärmebehandlung lag ein zweiphasiges Gefüge mit elliptischen β -Körnern (chemische Zusammensetzung etwa 84% Ti und 16% Mo) unterbrochen von Bereichen aus β - und ω -Phase (chemische Zusammensetzung etwa 93% Ti und 7% Mo) vor.

Anschließend wurde das Material je einer Fräs- (Schnittgeschwindigkeit $v_c = 30$ m/min; Vorschub $f_z = 0,06$ mm; Schnitttiefe $a_p = 1$ mm; Arbeitseingriff $a_e = 3$ mm, Trockenbearbeitung) und einer Schleifbearbeitung (Schnittgeschwindigkeit $v_c = 30$ m/s; Zustellung $a_e = 0,2$ mm; Tischvorschub $v_{ft} = 720$ mm/min; $Q'_w = 2,4$ mm³/mm s, KSS-Zufuhr 180 l/min) unterzogen¹. Querschliffe der Platten wurden zunächst lichtoptisch untersucht. Bei beiden Bearbeitungsprozessen kam es zur Bildung von zusätzlicher ω -Phase an der Bauteiloberfläche. Die Morphologie der Ausscheidungen und die Tiefe der beeinflussten Zone unterscheiden sich jedoch für beide Prozesse erheblich. Die veränderte Randzone der gefrästen Probe betrug etwa einen Millimeter und die Partikelform war eher länglich, s. Abbildung 1, links. Untersuchungen der gefrästen Probe im Rasterelektronenmikroskop zeigten Verformungslinien, s. Abbildung 2, rechts. Die entstandenen Späne waren segmentiert. Dem gegenüber war die Tiefenwirkung des Schleifprozesses mit etwa 100 μ m deutlich geringer, dafür sind die Ausscheidungen eher rundlich, s. Abbildung 1, rechts. Prozessbedingt konnten hier keine Späne untersucht werden.

Zusätzlich wurden am Grundwerkstoff und der gefrästen Oberfläche Phasenanalysen mittels hochenergetischer Synchrotronstrahlung (Messplatz BW5, HASYLAB, DESY) durchgeführt. Dabei wurde die Randzone der gefrästen Probe in unterschiedlicher Entfernung zur Oberkante durchstrahlt. Es zeigte sich, dass durch die spanende Bearbeitung an der Legierung Ti 15Mo eine Phasenumwandlung induziert wurde und sich neben geringen Anteilen an α -Phase auch ω -Phase gebildet hat, wie dies bereits in Abbildung 1 zu sehen ist.

¹ Die hergestellte Materialmenge von 300 g war für Bohrversuche nicht ausreichend, daher wurden Fräs- und Schleifprozesse untersucht, was an Plattenmaterial gut funktioniert. Ti 15Mo lässt sich in größeren Mengen aus den Einzelelementen Titan und Molybdän aufgrund der großen Differenz der Schmelzpunkte im institutseigenen PB-CHM nicht herstellen.

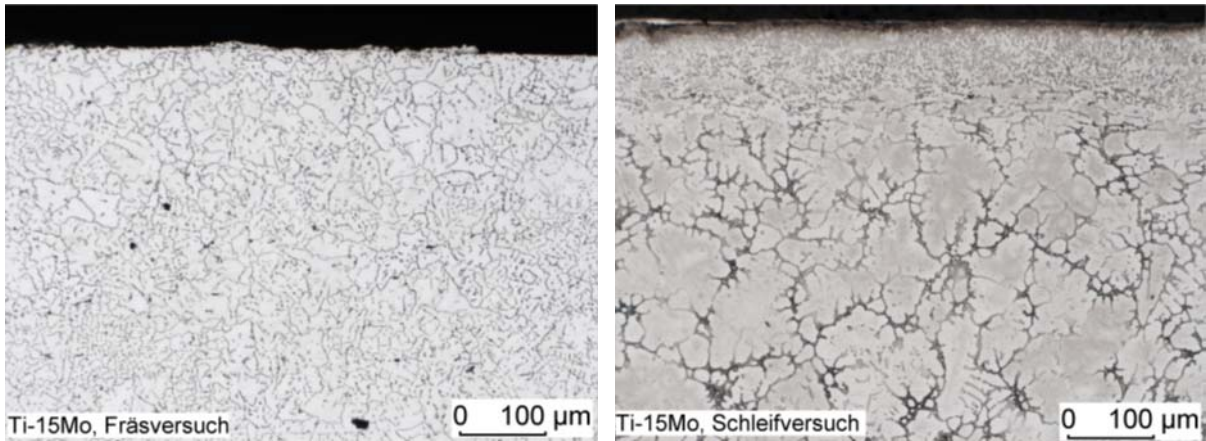


Abbildung 1: Querschliff der gefrästen (links) und der geschliffenen (rechts) Probe. Die geschliffene Probe weist kleinere, rundlichere Ausscheidungen auf als die gefräste Probe. Der Bereich, in dem Phasenumwandlungen stattfanden, ist bei der gefrästen Probe deutlich größer. – Das unbeeinflusste Gefüge ist in der rechten Abbildung im unteren Bereich zu sehen.

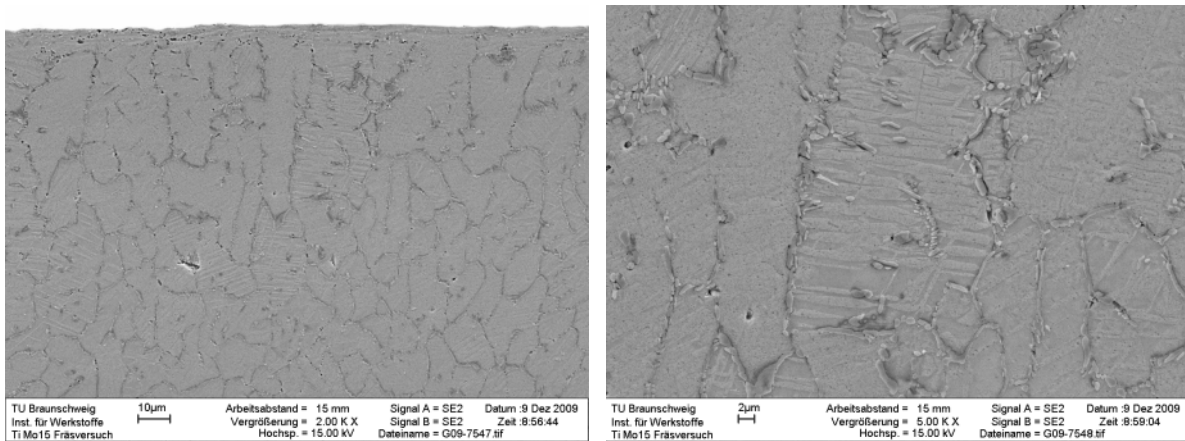


Abbildung 2: Zonen starker Verformung der gefrästen Probe. Die Tiefe der Verformungszone lag bei etwa 170 μm.

2 Experimentelle Untersuchungen

Das im Projekt verwendete Material wurde bei der Gesellschaft für Elektrometallurgie GmbH (GfE) in Nürnberg im VAR erschmolzen. Anschließend wurde der Ingot umgeformt, geschält und gerichtet. Das gelieferte Material hatte einen Durchmesser von 70 mm und ein Gewicht von ungefähr 52 kg. Die chemische Zusammensetzung wurde im Kopf- und Fußbereich ermittelt und ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Legierung Ti 15Mo (Angabe in Gewichtsprozent)

Element	Boden	Kopf
Titan (Ti)	balance	balance
Molybdän (Mo)	15,00	15,50
Eisen (Fe)	0,01	0,01
Kohlenstoff (C)	0,003	0,007
Wasserstoff (H)	0,002	0,002
Stickstoff (N)	0,002	0,002
Sauerstoff (O)	0,028	0,042

Das Material wurde im angelieferten Zustand (as received – AR) bezüglich des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften untersucht, bevor die weiteren Untersuchungen des Projektes begonnen wurden.

2.1 Bestimmung der β -Transus-Temperatur

Die Kenntnis über die β -Transus-Temperatur (T_β) ist für Titanlegierungen wichtig, da in der Literatur viele Prozessschritte immer relativ zu dieser angegeben werden. Daher wurde zu Beginn des Projektes T_β sowohl experimentell als auch mittels ThermoCalc[®]-Simulationen ermittelt.

Eine DSC-Messung² wurde an einer Probe mit 4 mm Durchmesser und einer Höhe von 1 mm mit einem Netzsch DSC durchgeführt. Für T_β wurden die Abkühlkurven ausgewertet. Die Messungen ergaben eine β -Transus-Temperatur von $760^\circ\text{C} \pm 5 \text{ K}$.

Für die ThermoCalc[®]-Simulationen wurde die TTTI3 Datenbank verwendet. Bei der Simulation müssen die Anteile der einzelnen Legierungselemente angegeben werden. Da bekanntlich Sauerstoff einen großen Einfluss besitzt, wurde neben Titan und Molybdän mit einem variierenden Sauerstoffgehalt von 0 bis 0,2 Gewichtsprozent simuliert. Die Abweichungen betragen laut der Simulationen für dieses System aber nur wenige Grad. Die simulierte Temperatur beträgt etwa 725°C und weicht damit um 35 Grad von der durchgeführten Messung ab. Der Hersteller ATI gibt die β -Transus-Temperatur in seinem Datenblatt mit $774^\circ\text{C} \pm 14$ an [13].

Dass die Simulationen mit der Datenbank TTTI3 für die Legierung Ti 15Mo ungenügend sind, lässt sich auch daran erkennen, dass die ω -Phase nicht mit simuliert werden kann, obwohl diese in der Legierung einen erheblichen Einfluss hat.

² DSC – differential scanning calorimetry

2.2 Wärmebehandlungen

Die mechanische Einwirkung beim Trennen des Materials, um Proben zu fertigen, führte zu einer Beeinflussung der Mikrostruktur. Speziell am Randbereich kam es dabei teilweise zu einer starken Zwillingsbildung (siehe Kapitel 3.5). Um sicher zu stellen, dass die Proben immer den gleichen Ausgangszustand hatten, wurde eine Lösungsglühbehandlung erarbeitet (siehe Kapitel 3.2), die bei allen gefertigten Proben zum Einsatz kam. Alle Proben wurden aus diesem Grund für 30 Minuten bei 800°C wärmebehandelt und anschließend im Wasser abgeschreckt. Aus jeder größeren Charge lösungsgeglühter Proben (gekennzeichnet mit ST³) wurde eine Probe entnommen und untersucht, um die durchgeführte Wärmebehandlung zu überprüfen.

Die Lösungsglühung wurde bei den Proben für die mechanischen Untersuchungen immer an mit Übermaß vorgedrehtem Material durchgeführt. Bei den Bohr- und Fräsproben für die Zerspanerexperimente wurde die Wärmebehandlung an den fertigen Proben durchgeführt.

Nach der Lösungsglühung wurden weitere Wärmebehandlungen durchgeführt, um α - und ω -Phase auszuscheiden. Dazu wurden die Proben zwischen 200°C und 700°C wärmebehandelt. Die Haltezeit wurde dabei zwischen 5 Minuten und 10 Tagen variiert. Die Abkühlung erfolgte an Luft.

2.3 Präparation der Proben

Die Erarbeitung einer geeigneten Präparationsstrategie war sehr langwierig. Da die Präparation einen wichtigen Teil bei der experimentellen Bearbeitung darstellt, soll sie an dieser Stelle ausführlich behandelt werden.

Die Legierung Ti 15Mo neigt dazu an der Oberfläche eine starke Verformungs- und / oder Schmierschicht auszubilden, die nur schwer zu entfernen ist und sich im auspolierten Zustand nach dem Ätzen in Form eines „Schleiers“ oder einer „Überstruktur“ bemerkbar macht bzw. die Oberfläche bei der lichtmikroskopischen Untersuchung wellig erscheinen lässt (siehe Abbildung 3). Bessere Ergebnisse konnten erzielt werden, indem auf die groben Schleifstufen (80er, und 120er) ganz verzichtet wurde und teilweise erst mit 240er Papier begonnen wurde. Diese Schleifstufe musste dann deutlich länger ausgeführt werden, um die Oberflächenunebenheiten und Oxidschichten sowie teilweise α -case zu entfernen. Beim Schleifen wurde SiC-Papier⁴ verwendet.

Für die eigentliche Präparation wurden die entgrateten und von Oxidschicht befreiten Proben in Kunstharz eingebettet. Dazu wurden SimpliMet Einbettpressen der Firma Bühler verwendet. Als Einbettmittel wurden Epomet, das direkt um die Probe verteilt wird und eine gute Spaltfüllung gewährleistet, und Bakelit zum Auffüllen verwendet. Die eingebetteten Proben wurden dann bis einschließlich 2500er Schleifpapier im Automaten geschliffen und anschließend poliert. Die in Tabelle 2 angegebenen Parameter führten zu guten Präparationsergebnissen.

Die Abtragsrate ist beim Schleifen im Gegenlauf höher und damit die Einwirkung auf die Probe ebenfalls. Dennoch wurden die Probenoberflächen mit diesen Einstellungen bei den kleineren Proben (ca. 1 cm² Oberfläche) besser. Größere Proben mussten dagegen im Gleichlauf geschliffen werden, da sich andernfalls Schleifpyramiden gebildet haben. Die Bohr- und Fräsproben ließen sich auf Grund der sehr großen Oberfläche nicht mehr am Automaten schleifen. Oettel und Schuhmann empfehlen für Proben mit einer Oberfläche größer als 2 cm² die Proben mit der Hand zu präparieren [40]. Dies wurde beim Schleifen berücksichtigt, die Polierschritte wurden dann aber wieder mit dem Automaten ausgeführt.

³ ST – solution treatment

⁴ SiC –Schleifpapier aus Siliziumkarbid

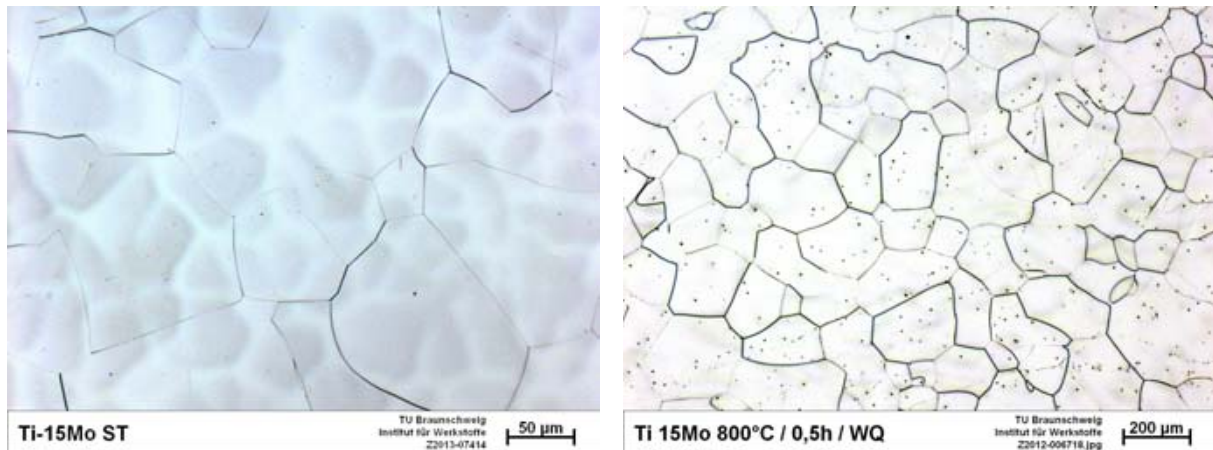


Abbildung 3: Gefüge von Proben im ST-Zustand. Die Korngrenzen sind deutlich sichtbar angeätzt (schwarze Linien) und zusätzlich ist noch eine „Überstruktur“ zu erkennen (Bild links). Im Bild rechts ist eine helle verschmierte Schicht erkennbar, die von rechts oben nach links unten zunimmt.

Tabelle 2: Parameter für die Anfertigung von Schlifflen aus der Legierung Ti 15Mo

Schleifstufe	Geschwindigkeit	Laufriichtung	Zeit [s]	Anpressdruck [N]
Schleifen				
320	150	gegen	90	4
600	150	gegen	2 x 120	4
1200	150	gegen	90	4-5
2500 (mit Wachs)	150	gegen	90	4-5
Polieren				
9 µm	150	gegen	300	4-5
9 µm	150	gleich	120	4-5
Gründliche Reinigung mit warmen Seifenwasser im Ultraschallbad				
6 µm	150	gegen	300	4-5
6 µm	150	gleich	120	4-5
Gründliche Reinigung mit warmen Seifenwasser im Ultraschallbad				
3 µm	150	gegen	300	4-5
3 µm	150	gleich	120	4-5
Gründliche Reinigung mit warmen Seifenwasser im Ultraschallbad				
1. OPS	200	gleich	600	6-8
	200	gleich	120	2
Gründliche Reinigung mit Ethanol im Ultraschallbad; Zwischenätzung zum Entfernen von Schmierschichten				
2. OPS ⁵	200	gleich	300	2
Gründliche Reinigung mit Ethanol im Ultraschallbad; Ätzen				

⁵ Dieser 2. Schritt wurde solange wiederholt, bis die Ergebnisse zufriedenstellend waren

Im Laufe des Projektes kristallisierte sich heraus, dass die Oberflächen besser werden, wenn man die Schleifzeit beim 600er Papier verlängert. Da das Schleifpapier allerdings nach 120 Sekunden bereits stark abgenutzt war, wurde dazu übergegangen, diese Stufe zweimal mit neuem Schleifpapier auszuführen. Bei dieser Schleifstufe scheint der Abtrag groß genug zu sein, um das beeinflusste Gefüge abzutragen, ohne eine allzu große Schädigung der Mikrostruktur in der Tiefe zu bewirken.

Beim Polieren wurden die Diamantsuspensionen von Kulzer und ein weiches Poliertuch verwendet. Die Verwendung der 9 µm Polierstufe führte zwar zu besser auspolierten Proben, aber in vielen Fällen auch zu Polierartefakten, die nur mit einem erneuten Schleifschritt entfernt werden konnten (siehe Abbildung 4). Deshalb wurde in der Folge dieser Schritt weggelassen und je nach Bedarf ein weiterer OPS-Schritt⁶ durchgeführt. Dabei wurde der 2. OPS Schritt jeweils mit Zwischenätzung solange wiederholt, bis die Ergebnisse zufriedenstellend waren. Beim Polieren mit OPS wurde eine Mischung aus OPS und 30 prozentigem Wasserstoffperoxid (H₂O₂) im Verhältnis 5:1 verwendet. Außerdem wurden Polierversuche mit OPS und Lauge durchgeführt. Dazu wurden geringe Mengen von NaOH bzw. KOH zu der Suspension gegeben und die Proben anschließend mit denselben Parametern bearbeitet. Die Ergebnisse waren vergleichbar zum Peroxid und da dies ein eingeführtes System ist, wurde es beibehalten.

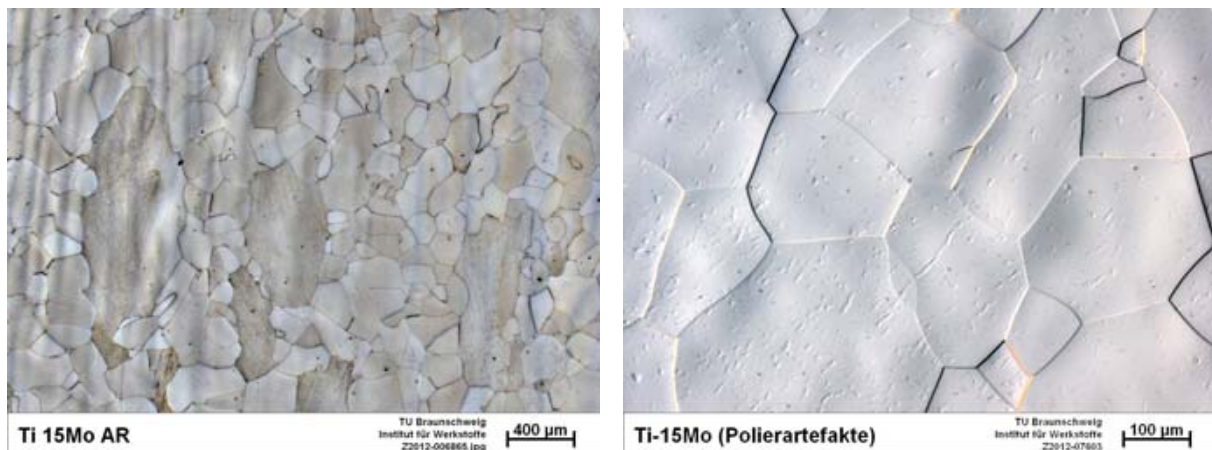


Abbildung 4: Geätzte Probe im AR-Zustand, im linken Bereich (Bild links) ist die wellige Oberfläche nach der Präparation erkennbar. Im rechten Bild ist ein auspräpariertes und geätztes Gefüge zusehen, bei dem mit zusätzlich 9 µm poliert wurde. Die Erhebungen auf der Oberfläche sind Polierartefakte.

Die Legierung Ti 15Mo ist sehr korrosionsbeständig. Dies bereitet Schwierigkeiten sowohl beim Zwischenätzen als auch beim Ätzen der Korngrenzen und Gefügebestandteile. Die am Institut für Werkstoffe normalerweise verwendete Ätzung ist die nach Kroll. Dabei wird die Probe in eine Lösung aus 3 ml HF, 6 ml HNO₃ und 100 ml H₂O gegeben. Die Dauer der Ätzung hing stark vom Gefüge ab. Die ST-Proben und Proben mit ω-Phase wurden 20 bis 30 Sekunden geätzt. Die Ausscheidung von α-Phase bedingt deutlich kürzere Ätzzeiten, da diese schneller angegriffen wird und je nach Phasenanteil eine vollständige Verfärbung der Oberfläche hervorruft. Hier genügen zumeist bereits 5 Sekunden. Diese kurzen Zeiten sind aber oft nicht ausreichend, um die Korngrenzen deutlich anzuätzen.

Für die Zwischenätzung erwies sich die Kroll Lösung nicht als sinnvoll. Deutlich bessere Ergebnisse konnten hier mit einer Ätzlösung aus 30 ml H₂O, 60 ml H₂O₂ und 10 ml HF erzielt werden, die einen eher flächigen Angriff bzw. Abtrag bewirkt. Dafür eignete sich die Lösung nur bedingt bei der finalen Ätzung.

Ein guter Kompromiss aus flächigem Abtrag und Akzentuierung der Gefügebestandteile ist eine Mischung aus beiden Ätzlösungen. Für die Präparation wurde eine

⁶ OPS – Oxide Particle Suspension: Siliziumoxid-Partikel mit einer Größe von 0,05 µm in einer Suspension

Lösung aus 86 ml H₂O, 12 ml H₂O₂, 4,5 ml HNO₃ und 5 ml HF hergestellt. Diese bewirkte einen guten Abtrag beim Zwischenätzen, wobei die einzelnen Gefügebestandteile bereits gut hervorgehoben wurden, so dass oftmals ein weiterer OPS-Schritt eingespart werden konnte.

2.4 Optische Analysen

Die eingestellten Gefüge wurden mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Für die Lichtmikroskopie wurde ein Mikroskop der Firma Zeiss verwendet. Das Zeiss Axio Imager.M2m ermöglicht Aufnahmen im Hellfeld, im Dunkelfeld und mittels C-DIC Filter, mit dem geringe Höhenunterschiede betont werden können. Der Filter eignet sich dabei besonders, um Gefüge zu analysieren, bei denen einzelne Gefügebestandteile wie Korngrenzen nur schwach ausgeprägt sind

Die Gefügebildungen wurden mit der Software AxioVision Rel. 4.8 erstellt. Diese ermöglicht es, den Probenstisch automatisch in der z-Achse zu verfahren, um mehrlagige Bilder aufzunehmen. Dadurch ist es möglich, den Rand der Proben genauer zu untersuchen, da dieser im Normalfall leicht zum Einbettmittel hin abfällt. Außerdem sind in der Software verschiedene Messmethoden integriert, mit denen einzelne Bestandteile ausgewertet werden können.

Die Korngrenzen der einzelnen Gefüge wurden manuell vermessen. Dabei wurden an mindestens drei unterschiedlichen Stellen repräsentative Bilder aufgenommen. In diesen wurden die Körner vermessen, indem jeweils die längste Diagonale innerhalb des Kornes bestimmt wurde. Danach wurde eine zweite Linie senkrecht zu der ersten gelegt, die wieder maximal war, so dass jedes Korn in zwei Richtungen gemessen wurde. Insgesamt wurden pro eingestelltem Gefüge mindestens 50 Körner vermessen, aus denen dann ein Mittelwert berechnet wurde.

Die Rauigkeiten der Bohr- und Fräsflächen sowie der Oberflächen nach dem Außenlängsdrehen wurden mit dem Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) VK-8700 der Firma Keyence untersucht. Dazu wurden bei verschiedenen Vergrößerungen Bilder unter der Verwendung von Laserlicht aufgenommen und anschließend mit der Software VK-Analyzer ausgewertet.

Für die Elektronenmikroskopie standen drei unterschiedliche Geräte zur Auswahl. Das Hitachi Desktop REM TM 3000 wurde für eine erste Kontrolle der präparierten Proben verwendet, da hier die Proben im eingebetteten Zustand untersucht werden können. Außerdem wurden an diesem Gerät EDX-Untersuchungen durchgeführt. Die Hauptuntersuchungen wurden an einem Zeiss Leo 1550 durchgeführt. Die Gefügeuntersuchungen, die Untersuchungen der Bruchflächen und die EDX-Messungen an den Partikeln der modifizierten Legierungen wurden hier durchgeführt. Außerdem wurden die Proben nach den Zerspanexperimenten hier eingehend betrachtet. Für spezielle Untersuchungen wurde ein FEI Helios NanoLab 650 verwendet. Bei diesem Gerät wurde unter anderem der BSE Detektor verwendet, um Massenkontraste zwischen der β - bzw. der β' -Phase und der ω -Phase zu untersuchen. Des Weiteren wurde die FIB-Funktion⁷ des Mikroskops dazu verwendet, einzelne Lagen des Materials abzutragen, um unbeeinflusste, tiefere Lagen analysieren zu können.

Auf Messungen, die an REM Bildern durchgeführt wurden, wird im Auswertungskapitel der Zerspanexperimente näher eingegangen (siehe Kapitel 3.5).

2.5 Phasenanalyse mittels Synchrotronstrahlung

Die Phasenanalysen wurden mit hochenergetischer Röntgenstrahlung, sogenannter Synchrotronstrahlung, am Teilchenringbeschleuniger PETRA III des Deutschen

⁷ FIB – Focused Ion Beam

Elektronensynchrotrons (DESY) in Hamburg durchgeführt. Genutzt wurde der HASYLAB Messplatz P07.

Für die Messungen wurden die Proben in einem abgeschirmten Bereich platziert und mit Synchrotronstrahlung durchstrahlt (Debye-Scherrer Konfiguration). Der Röntgenstrahl wird dabei im Material reflektiert oder gebeugt. Die Beugung ist je nach Orientierung der Phase und Gitterebene unterschiedlich. Jeder einzelnen Ebenenfamilie des Gitters einer Phase ist ein Beugungswinkel zugehörig und durch die unterschiedliche Orientierung der einzelnen Phasen können sich ganze Kreisringe (Debye-Scherrer-Ringe) bilden, wenn das Material fein genug ist (feinkörnig oder pulverförmig). Bei grobkörnigem Material wird nur an wenigen Orientierungen gebeugt und es kommt zur Ausbildung einiger stärker nuancierter Spots an Stelle von Ringen. Die gebeugten Strahlen wurden auf einem 16 inch Perkin Elmer Detektor abgebildet (siehe Abbildung 5) [41].

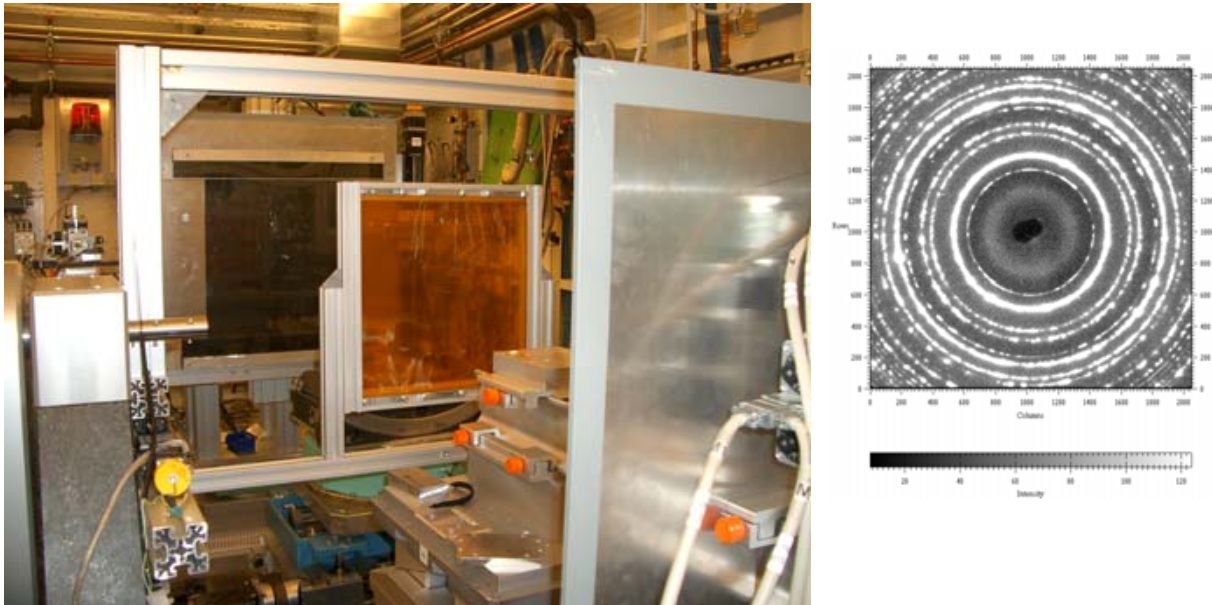


Abbildung 5: Überblick über den Messplatz P07: Von der rechten Seite des Bildes wird der monochromatische Strahl über den Shutter in den Messraum gelassen. Dort werden zunächst auf dem verfahrbaren Proben­tisch die fixierten Proben durchstrahlt. Anschließend gehen die gebeugten Strahlen optional durch einen Filter bevor sie auf den Detektor auftreffen (dunkler Bereich im Hintergrund). Auf dem Detektor entstehen dann die Beugungsbilder (kleines Bild rechts), die ausgelesen werden.

Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug ungefähr $\lambda = 0,01276$ nm, die Energie des Strahls war auf 99 keV eingestellt ($\lambda = 0,01486$ nm bei $E = 84,9$ keV – beim zweiten Messslot am DESY). Die Proben wurden an jeder Messstelle fünfzehnmal für 0,5 Sekunden durchstrahlt. Diese einzelnen Frames wurden zu einer Gesamtmessung gemittelt. An jeder Probe wurden 5 Stellen gemessen. Die Größe des Messflecks wurde auf $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ eingestellt. Der Vorteil bei der Verwendung von hochenergetischer Röntgenstrahlung im Vergleich zu herkömmlichen XRD-Verfahren ist, dass man Proben mit einer Stärke von 7 bis 10 mm durch die hohe Strahlenergie durchstrahlen kann. Dadurch werden Oberflächeneinflüsse wie Oxidschichten reduziert. Seltene Erdmetalle oxidieren sehr schnell an Luft, im Inneren des Materials liegen sie dagegen elementar vor [33]. Außerdem können mit dieser Methode auch sehr kleine Phasenanteile von unter 1% detektiert werden.

Für die Auswertung wurden die Beugungsbilder mit der Software fit2D integriert (gemessene Strahlungsintensität über dem Beugungswinkel 2θ) [42]. Die Intensitätspeaks der einzelnen Beugungswinkel lassen sich über die Braggsche Gleichung (Gl. 1) den Gitterebenenabständen zuordnen [43]. Diese ermittelten Gitterebenenabstände sind charakteristisch für verschiedene kristalline Phasen.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Gl. 1})$$

Um die verschiedenen Phasen (β -, α -, ω -Phase sowie die auftretenden Phasen von Lanthan und Neodym) zu berechnen und anschließend den gemessenen Peaks zuzuordnen, wurde die Software CMPR Logic zusammen mit der PDF-2 Datenbank (Version von 2005) verwendet [44].

2.6 Ermittlung mechanischer Eigenschaften

2.6.1 Härtemessung

Eine schnelle Möglichkeit, sich einen Überblick über die mechanischen Eigenschaften eines eingestellten Gefüges zu verschaffen, ist die Härteprüfung. Diese wurde mit dem automatischen Prüfgerät Leco Vickers Hardness Tester LV100_{AT} durchgeführt. Dazu wurden bei den wärmebehandelten und fertig präparierten Proben 5 Eindrücke mit HV10 quer über die Oberfläche gesetzt, ausgemessen und eine mittlere Härte berechnet.

2.6.2 Zugversuche bei Raumtemperatur

Die Zugversuche wurden nach DIN EN ISO 6892-1:2009 (Verfahren B) an einer spindelgetriebenen Universalprüfmaschine der Firma Zwick (200kN) durchgeführt. Die Proben wurden mit Gewinde nach DIN 50125-B 5 x 25 gefertigt. Der Versuch wurde mit der Software testXpert II gesteuert.

Für die Zugversuche wurde eine Vorspannung von 3 N/mm² aufgebracht und anschließend zur Bestimmung des E-Moduls eine Feindehnungsmessung durchgeführt, bei der eine Spannungsgeschwindigkeit von 8 N/mm²s verwendet wurde. Die Dehngeschwindigkeit im plastischen Bereich betrug 0,008 1/s. Pro wärmebehandeltem Zustand wurden mindestens 3 Zugproben gefertigt und getestet, um einen statistischen Mittelwert zu berechnen.

2.6.3 Warmzugversuche

Die Warmzugversuche wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 6892-2:2011 an einem Hydraulikpulsler der Firma Schenck (100kN) mit Instron-Steuerung durchgeführt. Verwendet wurde das Prüfverfahren B mit erweiterten Dehngeschwindigkeitsbereichen. Für die Messung wurde ein Warmdehnungsaufnehmer mit Keramikspitzen (MAYTEC) verwendet und die Daten mit der Software Bluehill aufgezeichnet. Die Dehngeschwindigkeit innerhalb der Versuchslänge wurde zu Beginn auf 0,005 min⁻¹ eingestellt. Ab einer eingestellten Dehnung von 0,6% wurde die Dehngeschwindigkeit zunächst auf 0,007 min⁻¹ und anschließend ab einer Dehnung von 0,7% auf 0,04 min⁻¹ hochgeregelt und bis zum Bruch beibehalten. Der Zwischenschritt beim Hochregeln ist notwendig, da ein möglichst glatter Übergang beim Umstellen der Geschwindigkeit erreicht werden sollte. Der in der Norm geforderten gleichmäßigen und ohne Überschwingung ausgeführten Änderung der Prüfgeschwindigkeit wird dadurch bestmöglich entsprochen.

2.6.4 Dauerschwingversuche

Die Ermüdungsbeständigkeit der Legierung Ti 15Mo wurde mittels Dauerschwingversuchen an einigen ausgewählten Wärmebehandlungen nach DIN 50100 durchgeführt. Für die Versuche wurde ein Hydraulikpulsler der Firma Schenck (100 kN) mit Instron-Steuerung und der Software Wavematrix verwendet. Die Probengeometrie entsprach der in Abbildung 6 dargestellten Probe, bei der auf Grund der Kerbempfindlichkeit des Titans eine möglichst weiche Querschnittsänderung, also ein möglichst großer Radius, gewählt wurde.

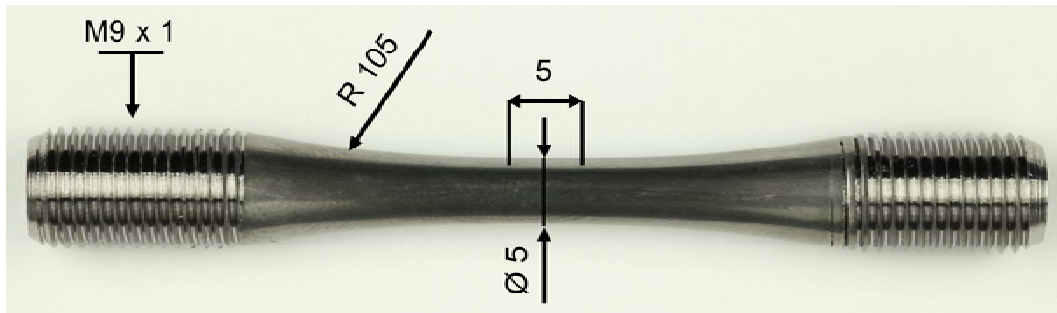


Abbildung 6: Makroskopische Aufnahme einer Probe für den Dauerschwingversuch. Eingezeichnet sind die wichtigsten Abmaße.

Die Proben wurden im Zugschwellbereich mit einer Frequenz von 8 Hz belastet, die untere Lastgrenze wurde auf 50 N eingestellt, so dass sich ein R-Wert von ungefähr null ergibt. Der Zugschwellbereich wurde gewählt, um Spiel im Gewinde und Torsions- und Biegeeinflüsse beim Wechsel Zug-Druck auszuschließen. Die niedrige Frequenz wurde gewählt, um ein Aufheizen der Proben auszuschließen, da die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Titans bei hohen Frequenzen einen nicht unerheblichen Einfluss ausüben kann, indem es lokal zu Erwärmungen kommt.

Für Titan (mit hexagonaler Gitterstruktur) gilt, dass nach dem Erreichen von 2×10^6 bis 10^7 Lastspielen [45] von einem dauerfesten Verhalten ausgegangen werden kann. Da die Legierung Ti 15Mo aber nicht hexagonal sondern im metastabilen Zustand, also kubisch raumzentriert, getestet wurde, kann man auch eine echte Dauerfestigkeit konstatieren. Bei der Durchführung wurden die Belastungen nach 5×10^6 Lastspielen gestoppt.

Die einzelnen Laststufen wurden vor Beginn der Versuche an Hand der ermittelten Zugfestigkeiten festgelegt. Dabei lässt sich die Dauerfestigkeit als 45% bis 65% von der Zugfestigkeit abschätzen [45] und die Laststufen zwischen dieser Abschätzung und der gemessenen Zugfestigkeit wurden gleichmäßig aufgeteilt.

2.7 Legierungsherstellung

Für die Legierungsentwicklung wurde das Ausgangsmaterial Ti 15Mo zusammen mit den zugefügten Elementen umgeschmolzen. Dies wurde in einem PB-CHM⁸, einem Plasma-Lichtbogenofen der Firma Pink GmbH, durchgeführt. Der Ofen besteht aus einer Vakuumkammer und dem dazugehörigen Pumpsystem zum Einstellen des Vakuums. In der Kammer befindet sich ein wassergekühlter schwenkbarer Kupfertiegel, in dem das Material in sich selbst aufgeschmolzen wird, da der Teil des Materials, der Kontakt zum Tiegel hat, auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers, fest bleibt bzw. sofort wieder erstarrt. Im oberen Teil befindet sich eine bewegliche Wolframelektrode mit der ein Lichtbogen am Tiegel gezündet wird und dann dazu benutzt wird, das Material zu schmelzen (siehe Abbildung 7). Unterhalb des Tiegels befindet sich eine wassergekühlte Platte, auf der eine Gussform platziert werden kann, in die das flüssige Material abgegossen wird.

Vor dem Schmelzen wurde die Legierung Ti 15Mo in kleine Stücke getrennt und gründlich gereinigt. Die Teile wurden anschließend gewogen und in den Tiegel gelegt, das maximale Fassungsvermögen an Titan sind ungefähr 400 g. Die Legierungselemente Lanthan und Neodym wurden von ihrer Oxidschicht befreit und ebenfalls gereinigt (Reinheit: beide 99,9%). Die berechneten Mengen wurden dann je nach der entsprechenden Legierung hinzugegeben.

⁸ PB-CHM – plasma beam-cold hearth melting

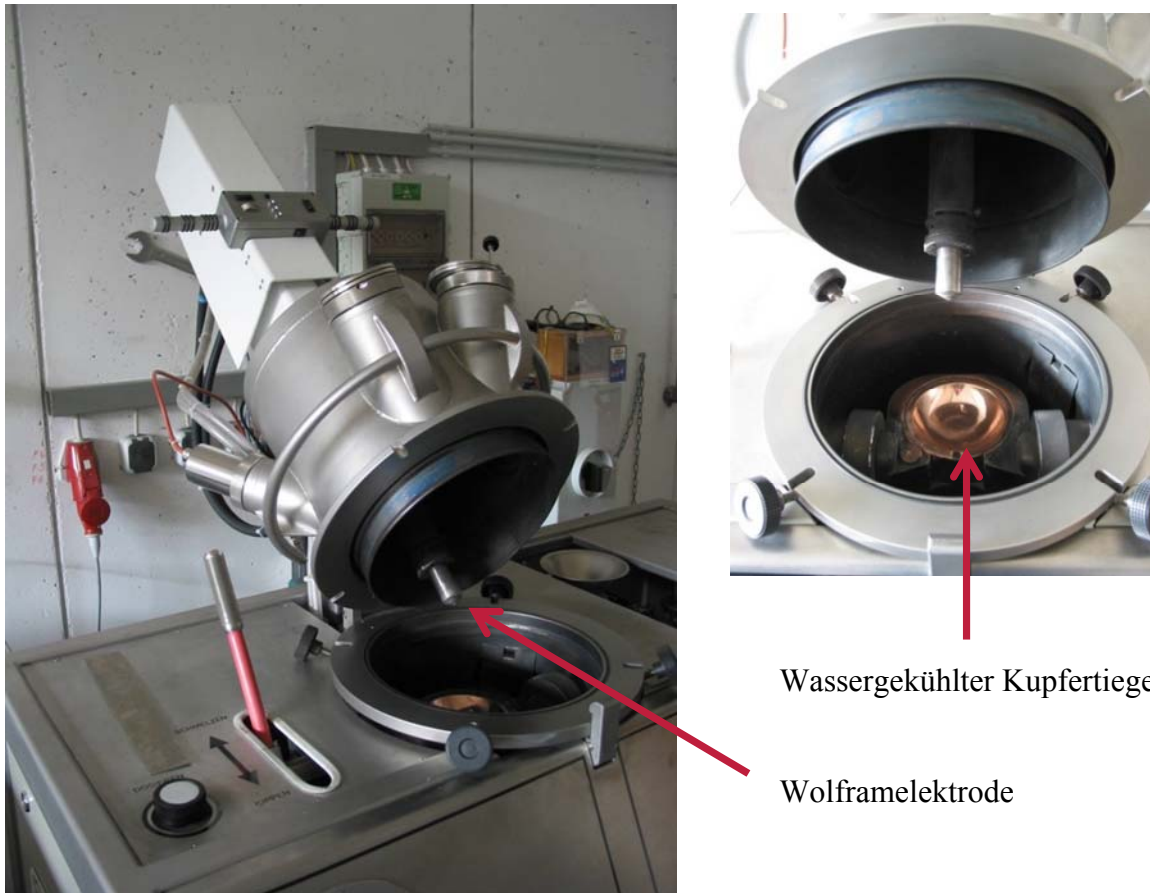


Abbildung 7: PPB-CHM Ofen des Instituts für Werkstoffe, geöffnet (Bild links). Blick in die Kammer und auf den wassergekühlten Kupfertiegel (Bild rechts).

Die Kammer wurde evakuiert und mit Argon gespült, bevor ein Arbeitsdruck von 600 mbar eingestellt wurde. Der erzeugte Plasmastrahl wurde dazu genutzt, das Material aufzuschmelzen und eine rührende Wirkung zu erzeugen, damit eine homogene Legierung entstand. Zusätzlich wurde das Material mehrfach gewendet und umgeschmolzen. Der Abguss erfolgte in eine zweiteilige Kupferform (siehe Abbildung 8).



Abbildung 8: Gussform zusammengesetzt und verschraubt für das Einsetzen in den Ofen (Bild links). Mehrteilige Gussform mit dem zweiteiligen Einsatz für das Abgießen von Titanschmelzen (Bild rechts).

2.8 Thermo-mechanische Umformung

Die thermo-mechanischen Umformungen dienen zur Ermittlung von Fließkurven und der Beurteilung der Umformung im Allgemeinen. An Hand der Stauchversuche wurden dann geeignete Parameter für das Rundkneten festgelegt. Das dynamische Umformen der

modifizierten Legierungen stellte dabei eine besondere Herausforderung dar, da aus dem Vorgängerprojekt⁹ bereits die Schwierigkeiten beim Umformen von Legierungen mit diskret ausgeschiedenen Partikeln bekannt waren.

2.8.1 Quasistatische Umformung – Stauchen

Das Stauchen gehört zum Freiformen. Die Versuche wurden bei erhöhten Temperaturen an einem Hydraulikpulsler der Firma Schenck (100 kN) mit Instron-Steuerung und Bluehill Software durchgeführt. Die Maschine war dazu mit einem Kammerofen der Firma Thermal Technology GmbH ausgestattet.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche wurden mit Probendummies die einzelnen Heizzonen überprüft und eine entsprechende Kalibrierung durchgeführt, damit die Stauchproben gleichmäßig auf die geforderte Temperatur gebracht werden konnten. Nach Erreichen der Temperatur wurden die Proben für 10 Minuten bei der Temperatur gehalten, um sicher zu stellen, dass die Probe auch im Inneren die gewünschte Temperatur erreicht hat.

Für den Versuch wurden Zylinderproben mit einem Durchmesser von 11 mm und einer Höhe von 18 mm gefertigt. Diese wurden an den Zylinderflächen mit einer hochtemperatur beständigen Kupferpaste bestrichen, die Reibungseffekte vermindern sollte, damit der Spannungszustand quasi-einachsig bleibt. Die Proben wurden anschließend zwischen zwei Keramikplatten gestellt, die die Druckstempel schützen sollten und gleichzeitig den schnellen Wärmeabtrag in die gekühlten Stempel verhindern sollten.

Nachdem die Proben 10 Minuten auf der geforderten Temperatur gehalten worden waren, wurden die Stempel mittels Drucküberwachung auf Kontakt zusammengefahren und die eigentliche Messung gestartet. Die Proben wurden dann mit einer Geschwindigkeit von 1,8 mm/s auf eine Endhöhe von 7 mm gestaucht (siehe Abbildung 9). Die Höhenänderung betrug somit 11 mm und der logarithmische Umformgrad ungefähr 0,9.

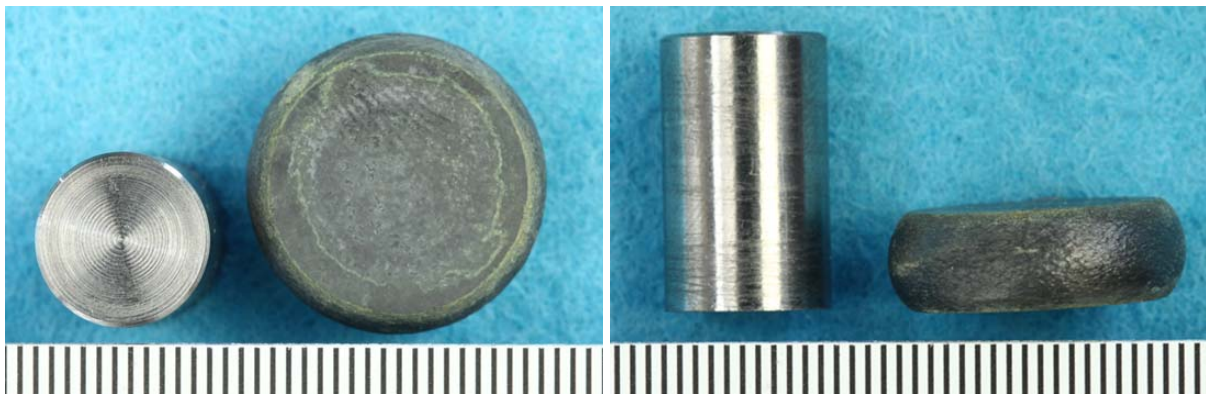


Abbildung 9: Vergleich der Proben vor und nach dem Stauchversuch in Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts).

Der Aufbau des Stauchversuches ermöglichte keine definierten Abkühlbedingungen. Wünschenswert wäre eine Wasserabschreckung, um den Zustand einzufrieren und eine unkontrollierte Rekristallisation zu unterdrücken. Da das Öffnen des Kammerofens bei erhöhten Temperaturen allerdings nicht möglich ist, bleibt nur eine Ofenabkühlung.

2.8.2 Dynamische Umformung – Rundkneten

Das Rundkneten der hergestellten Gussstangen (Ti 15Mo, Ti 15Mo+0,8La und Ti 15Mo+0,8Nd) wurde an einer Rundknetanlage der Firma HCH.Müller Pforzheim durchgeführt (siehe Abbildung 10). Dazu wurden die gegossenen Stangen auf 70 mm gekürzt, auf einer Seite mit einer Fase versehen und auf der anderen Seite wurde ein M8 Innengewinde

⁹ Schlussbericht AiF 16112N – Entwicklung einer kostengünstigen, gut gießbaren und leicht bearbeitbaren Titanlegierung

gefertigt. Mit dem Gewinde wurden die Stangen an Stahlstangen für Hochtemperaturanwendungen befestigt. Damit die Stangen nicht mit den Knetbacken der Rundknetanlage verschweißen, wurde eine Zirkonoxidschicht aufgetragen. Dazu wurde Zirkonoxid mit PEG 400, Ethanol und reinem Zirkonoxidpulver vermischt und anschließend auf die gereinigten Stangen aufgetragen.

Die Proben wurden in einem Röhrenofen für 22 Minuten bei 805°C geglüht. Für das bestehende System aus Röhrenofen und Rundknetanlage gibt es ausführliche Untersuchungen zum Umformen von Titanlegierungen mit Abkühlkurven und Zeiten [46], die man bei der Prozessierung beachten muss. So führte die Glüh­temperatur von 805°C ungefähr zu der gewünschten Umformtemperatur von 775°C, die bei den Stauchversuchen erarbeitet wurde.



Abbildung 10: Rundknetanlage des Instituts für Werkstoffe (Bild links) und Röhrenofen mit Halterung für die Probenstangen (Bild rechts).

Die Umformung erfolgte in drei Schritten. Dies bewirkte eine Querschnittsreduktion von ungefähr 13 mm auf einen Durchmesser von 10 mm mit entsprechender Längung der Proben auf Grund der Volumenkonstanz. Der Gesamtumformgrad beträgt 0,26. Zwischen den einzelnen Schritten mussten die Knetbacken getauscht und die Proben wieder erwärmt werden. Dazu wurden die Proben für 5 Minuten im Röhrenofen Zwischengeglüht. Nach dem letzten Umformschritt wurden die Stangen an Luft abgekühlt.

2.9 Zerspanexperimente

Die zerspanende Bearbeitung nimmt einen besonders wichtigen Stellenwert bei der Herstellung von Werkstücken aus Titanlegierungen ein. Um die Beeinflussung des Materials genauer zu untersuchen, wurden zweiteilige Proben für die Bohr- und Fräsversuche gefertigt. Die gewählten Probenformen, die Werkzeuge und die Durchführung soll im Folgenden erläutert werden. Auf die verwendeten Parameter wird dann bei der Auswertung näher eingegangen.

Bei den Bohrproben wurden quaderförmige Proben mit einer Breite von 30 mm, einer Tiefe von 12 mm und einer Höhe von 20 mm gefertigt. In die Proben wurden Durchgangslöcher mit einem Durchmesser von 4 mm gefertigt, durch die jeweils zwei der Proben miteinander verschraubt wurden. In diese beiden Teile (Teilstück 1 und 2) wurden an unterschiedlichen Stellen Löcher mit unterschiedlichen Tiefen gebohrt (siehe Abbildung 11), in denen Thermoelemente des Typs K (NiCr-Ni) mittels eines 2-Komponenten Klebstoffes befestigt wurden (siehe Abbildung 12).

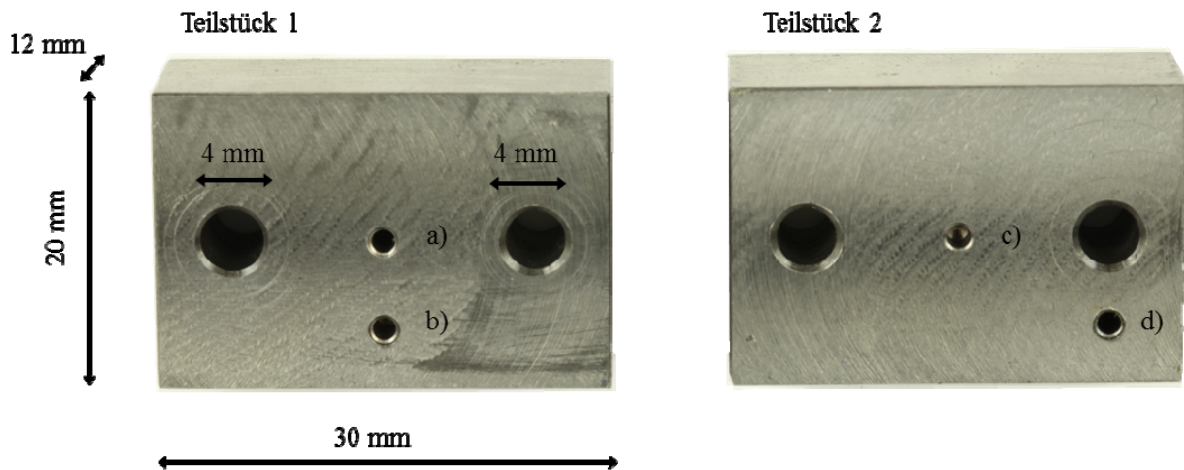


Abbildung 11: Bohrproben mit Maßen und Kennzeichnung der Thermoelementbohrungen. Tiefe der Bohrung: a) 6 mm, b) 4 mm, c) 2 mm und d) 9 mm. Der Abstand von Bohrung a) zur Bohrungswand betrug ungefähr 2 mm.

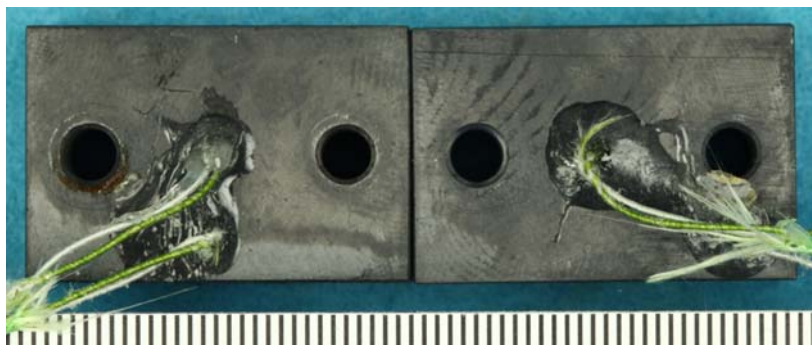


Abbildung 12: Rückseite der beiden Bohrproben Teilstücke. Erkennbar sind Durchgangsbohrungen zum Verschrauben der beiden Teile, sowie die beiden je Seite eingeklebten Thermoelemente.

Die Bohrung erfolgte an einer CNC-Maschine mittig von oben auf die Kontaktfläche der beiden Teilstücke, so dass nach dem Versuch die beiden Teile wieder getrennt werden konnten und anschließend zwei Bohrflächen für die Untersuchungen vorlagen. Eine Hälfte wurde am Institut für Werkstoffe und die zweite Hälfte am DECHEMA Forschungsinstitut untersucht. Während der Bohrversuche wurde über die Thermoelemente die Temperaturentwicklung in der Probe aufgezeichnet. Gebohrt wurde im ersten Schritt ohne Kühlung und anschließend mit der Zufuhr von KSS¹⁰. Dabei wurde für jeden Bohrversuch ein neuer Bohrer verwendet, der vom Hersteller explizit für das Bohren von Titan und Titanlegierungen empfohlen wird.

¹⁰ KSS - Kühlschmierstoff



Automatenbohrer (Kurzbohrer) mit zylindrischem Schaft von format professional quality.

Ausführung:

HSS Co5, DIN 1897 Typ INOX

Profilgeschliffen, rechtsschneidend mit präzisiertem Spitzenanschliff und ausgeprägter Warmhärtebeständigkeit. Ausspitzung > Ø 2,4 mm nach DIN 1412 Form A. Seitenspanwinkel normal, Kerndicke stärker als normal und Kernanstieg normal.

Oberfläche TiN-beschichtet

Beschreibung aus:

Katalog Premium Werkzeug Handel

Abbildung 13: Durchführung der Bohrversuche mit KSS (Bild links). Abbildung des verwendeten Bohrers (Durchmesser 8 mm) mit TiN-Beschichtung (rechts oben) und der Beschreibung des Bohrers.

Die Fräsproben wurden ebenfalls in zweiteiliger Ausführung gefertigt, allerdings wurden beide Teile am Institut für Werkstoffe untersucht. Die größere Probe wurde zur Untersuchung in Draufsicht verwendet, die zweite Probe für Untersuchungen in einer Seitenansicht.

Beide Proben wurden quaderförmig mit einer Breite von 30 mm und einer Höhe von 15 mm gefertigt. Eine der Proben mit einer Tiefe von 20 mm die zweite mit einer Tiefe von 5 mm. Die beiden Teile wurden wie bei den Bohrproben mit einer Durchgangsbohrung von 4 mm versehen, durch die beide Hälften verschraubt wurden. Auch bei den Fräsversuchen wurde die Temperatur mittels Thermoelementen gemessen. Dazu wurden an der unteren Seite Bohrungen unterschiedlicher Tiefe gefertigt und anschließend von der gegenüberliegenden Seite gefräst. Die Tiefen wurden passend zu den geplanten Zustellungen gefertigt, so dass der Abstand der Thermoelemente zu den Nuten immer der folgende war: Messstelle a) Abstand 1 mm, b) 2 mm, c) 4 mm und d) 8 mm.

Alle Fräsversuche wurden mit KSS durchgeführt und für jeden Versuch wurde ein neuer, für Titanlegierungen geeigneter Fräser verwendet (siehe Abbildung 14).

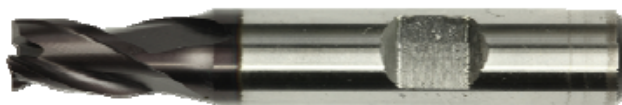


Abbildung 14: Langlochfräser (Bohrnutenfräser) von GÜHRING für die Bearbeitung von Titanlegierungen. Ausführung: Typ N, DIN 327, 30°, ab Ø 3,0 mm mit Zentrumschnitt. HSS Co8, Fire-beschichtet. Der Fräser hat 3 Zähne. (Beschreibung aus: Katalog Premium Werkzeug Handel).

2.10 Experimentelles Korrosionsversuche

2.10.1 Apparaturen

Für die elektrochemischen Versuche wurde eine Standard Dreielektrodenanordnung verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech mit 8 cm² Fläche, als Referenzelektroden wurden je nach Medium entweder eine Kalomelelektrode mit 245 mV gegen Normalwasserstoff (NHE) bei 25 °C verwendet oder aber eine Quecksilbersulfatelektrode mit 650 mV gegen NHE bei 25 °C. Für potentiodynamische Polarisationsmessungen wurde ein Radiometer Potentiostat PGP 201 verwendet, für cyclovoltammetrische Messungen ein Radiometer PST 050. Elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde mit einem Zahner Zennium durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Messungen wurden mit einem Phillips XL-40 Mikroskop getätigt und die Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) mit einem JEOL 840 Mikroskop.

Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop erfolgten mit einem Bruker Multimode VIII AFM entweder mit Scan Asyst Modus für die Topographie oder mit Tapping Mode/Lift Mode für die Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Messungen. Als Messspitzen wurden dabei entweder „Scan Asyst in air“ Spitzen verwendet oder für SKPFM OSCM-PT Spitzen mit einer Platinbeschichtung an der Spitze des Cantilevers.

2.10.2 Verwendete Proben

Zu Beginn des Projekts wurden von den in Tabelle 3 aufgelisteten Modifikationen von Ti15Mo Stromdichte-Potentialkurven nach 90 min Exposition aufgenommen. Tabelle 1 zeigt auch die verwendeten Medien. Dabei betrug der Potentialvorschub 1 mV/s.

Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Proben für das Screening der verschiedenen Wärmebehandlungen und die verwendeten Elektrolytlösungen

Wärmebehandlung Ti15Mo	1.5 % NaCl	1M NaCl + 0.1 M Na ₂ SO ₄	0.1 M NaOH	16 % HCl	5 % H ₂ SO ₄	1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF	1.5 % NaCl + 4.4 g/l NaF
Anlieferungszustand (as received, AR)	X	X	X	X	X	X	X
850 °C, 1 h	X	X	X	X	X	X	X
800 °C, 30 min	X	X	X	X	X	X	X
700 °C, 16 h	X	X	X	X	X	X	X
600 °C, 16 h	X	X	X	X	X	X	X
500 °C, 16 h	X	X	X	X	X	X	X
350 °C, 30 min	X	X	X	X	X	X	X
250 °C, 30 min	X	X	X	X	X	X	X

Des Weiteren wurden cyclovoltammetrische Messungen in 1.5 Gew% NaCl sowie 1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF bei 50 und 500 mV/s durchgeführt um ein besseres Verständnis über die Passivschicht auf Ti15Mo zu erhalten.

Nach den allgemeinen Untersuchungen wurden die Proben aus Tabelle 4 für nähere Untersuchungen ausgewählt. Die ausgewählten Proben wurden zusätzlich mit einer Probe aus Titan Grade 1 verglichen. An allen Proben wurden Stromdichte-Potentialkurven nach 90 min und 12 h Exposition mit 1 mV/s Vorschub aufgezeichnet und die Proben über 72 Stunden mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Die Impedanzmessungen wurden über 72 Stunden durchgeführt und alle 6 Stunden wurde ein Spektrum aufgenommen. Dabei betrug der Messbereich 1 mHz bis 50 kHz und die Anregungsamplitude 10 mV rms.

Nach den elektrochemischen Tests wurden die Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie auf korrosive Ereignisse hin untersucht.

Tabelle 4: Übersicht über die näher erforschten Proben für das elektrochemische Screening sowie die topographischen Untersuchungen

Wärmebehandlung Ti15Mo	1.5 % NaCl	16 % HCl	1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF	1.5 % NaCl + 4.4 g/l NaF
800 °C, 30 min	X	X	X	X
600 °C, 16 h	X	X	X	X
250 °C, 30 min	X	X	X	X
Titan Grade 1 (als Vergleichsmaterial)	X	X	X	X

3 Ergebnisse und Auswertung

3.1 Untersuchung der Legierung Ti 15Mo im Anlieferungszustand

Aus dem gelieferten Stangenmaterial wurden Scheiben getrennt und aus diesen im nächsten Schritt kleine Proben für die Untersuchung der Mikrostruktur entnommen. Dabei wurden Schlitze von der gesamten Scheibe in längs und quer Richtung angefertigt. Die Ergebnisse für die Mikrostrukturuntersuchung im Querschliff sollen an Hand der drei Positionen X1 Rand, X2 Zwischenbereich und X3 Mitte dargestellt werden (siehe Abbildung 15).

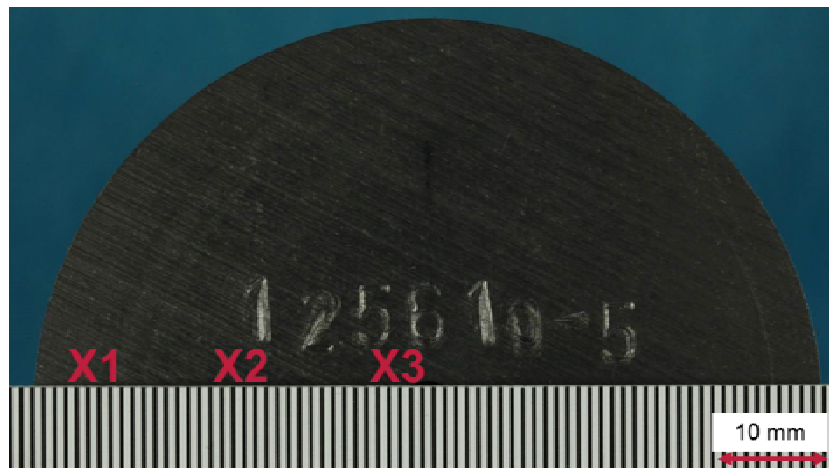


Abbildung 15: Makroskopische Aufnahme von der getrennten Scheibenoberfläche mit der Positionierung von drei Probenstellen (Rand, Mitte und Bereich dazwischen) für die Untersuchung im AR-Zustand.

Die Legierung weist im Anlieferungszustand ein grobes globulares β -Gefüge auf (siehe Abbildung 16). Das Gefüge ist im Querschliff vom Rand bis in die Mitte homogen. Der mittlere Korndurchmesser unterscheidet sich praktisch nicht. So liegt der mittlere Korndurchmesser am Rand bei $174 \mu\text{m}$, in der Mitte bei $168 \mu\text{m}$ und im Bereich dazwischen bei $197 \mu\text{m}$. Der maximal gemessene Korndurchmesser beträgt am Rand $372 \mu\text{m}$, in der Mitte $506 \mu\text{m}$ und dazwischen $602 \mu\text{m}$.



Abbildung 16: Lichtmikroskopische Aufnahme der Legierung Ti 15Mo im AR-Zustand von einer Randprobe. Grobkörniges β -Gefüge mit globularen Körnern. Die angeätzten Korngrenzen heben sich deutlich ab.

Die Härte wurde an diesen Proben ebenfalls bestimmt. Die mittlere Härte beträgt am Rand 222 HV10 (maximal 232 HV10), in der Mitte 236 HV10 (maximal 253 HV10) und im Bereich dazwischen 234 HV10 (maximal 270 HV10). Auch die Härte ist somit über den Probenquerschnitt homogen.

Die untersuchten Proben weisen in der Mitte vereinzelt und an den Schnittkanten vermehrt Zwillinge auf (siehe Abbildung 17). Zumindest die Zwillinge an den Schnittkanten können dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Trennen der Proben zurückgeführt werden, da je nach ausgeübtem Druck beim Trennen mehr oder weniger Zwillinge auftreten. In der Probenmitte können die auftretenden Zwillinge allerdings auch vom Umformprozess des Herstellers herrühren. Dies lässt sich aber nicht endgültig klären.

Innerhalb des Gefüges gibt es teilweise Bereiche, bei denen ein größeres Korn von mehreren kleinen Umschlossen wird. Diese „Necklace“-Struktur ist typisch für metastabile β -Titanlegierungen und deutet auf ein ungleichmäßiges Wachstum von einzelnen Körnern auf Kosten anderer oder eine unvollständige Rekrystallisation nach dem Umformen hin (siehe Abbildung 18, rechts).

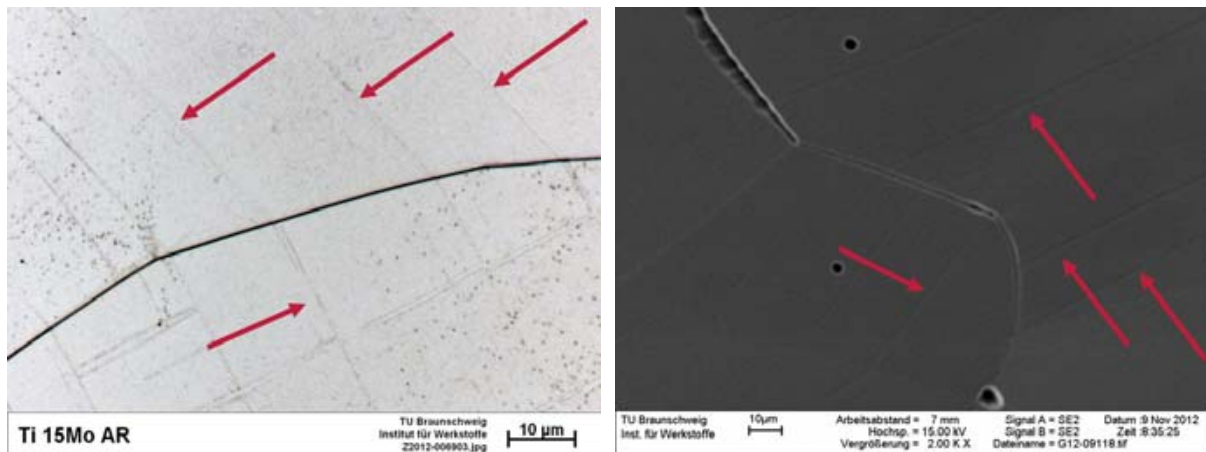


Abbildung 17: Ti 15Mo im AR-Zustand. Im linken Bild sieht man eine lichtmikroskopische Aufnahme. Die Zwillings Ebenen (rote Pfeile) ändern an der Korngrenze ihre Orientierung. Im rechten Bild sieht man einen ähnlichen Ausschnitt einer REM-Aufnahme.

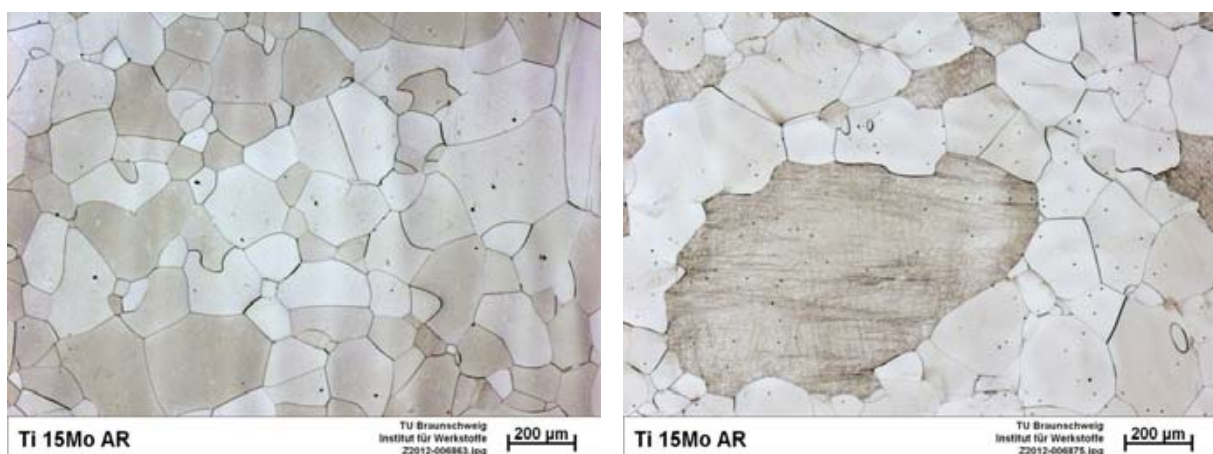


Abbildung 18: Lichtmikroskopische Aufnahmen im AR-Zustand. Gleichmäßige Verteilung großer und kleiner Körner (Bild links). Im Bild rechts sieht man ein größeres Korn, das von kleineren Körnern umschlossen ist.

Im Längsschliff sieht das Gefüge in weiten Teilen ähnlich aus wie im Querschliff. Die mittlere Härte unterscheidet sich nicht und der mittlere Korndurchmesser ist nur unwesentlich größer. Dies liegt an einzelnen sehr großen, langen Körnern, die sich im Längsschliff finden und über 2000 μm groß sind. Diese Körner finden sich auch nur in Verformungsrichtung und

nicht in einer Richtung quer dazu. Aussehen und Größe dieser Körner lassen darauf schließen, dass die großen Körner mit denen im Querschliff zusammengehören und unterschiedliche Orientierungen abdecken.

Die hohe Schmelztemperaturdifferenz zwischen Titan ($\approx 1670^\circ\text{C}$ [47]) und Molybdän ($\approx 2620^\circ\text{C}$ [47]) macht die Herstellung im VAR-Prozess schwierig. Die Temperatur der Schmelze liegt dabei nur geringfügig oberhalb der Schmelztemperatur von Titan. Dadurch ist es möglich, dass Teile des Molybdäns nicht aufgeschmolzen werden und beim Erstarren der Schmelze als feste Teilchen hoher Dichte, so genannte HDI's¹¹ bestehen bleiben. Diese wirken im Gefüge wie innere Kerben und haben einen negativen Einfluss auf die Ermüdungsbeständigkeit. Aus diesem Grund ist die Entstehung von HDI's zu verhindern. Bei den während der Projektzeit durchgeführten Untersuchungen wurden vereinzelt Molybdäneinschlüsse beobachtet (siehe Abbildung 19).

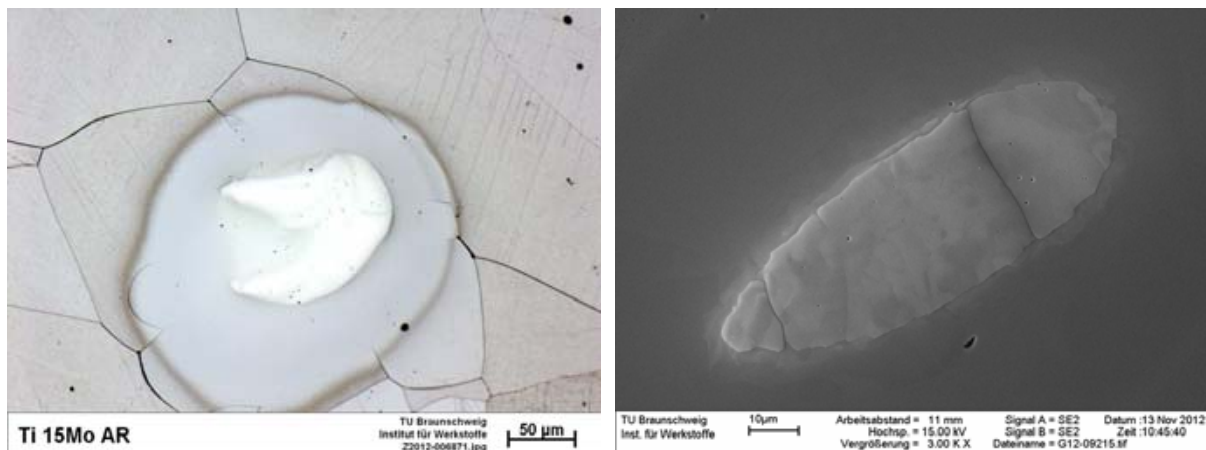


Abbildung 19: Lichtmikroskopische Aufnahme (Bild links) und SEM Aufnahme (Bild rechts) eines HDI.

Die gefundenen HDI's wurden dokumentiert, ausgemessen und teilweise mittels EDX untersucht. Die Messungen ergaben eine Länge von 100 µm bis ungefähr 300 µm. Die Abmessungen zu bestimmen war schwierig. Die EDX-Analysen (es wurden sowohl einzelne Spektren als auch Mappings aufgenommen, siehe Abbildung 20) zeigen, dass die Teilchen aus reinem Molybdän bestehen. Um eine Verunreinigung des Materials durch Schwefel (ähnliche Peaklage wie Molybdän) auszuschließen, wurden die Ergebnisse mit dem Hersteller diskutiert. Dieser konnte auf Grund seines Herstellungsprozesses ausschließen, dass sich Schwefel in der Legierung befindet.

Im Anlieferungszustand wurden an verschiedenen Proben Phasenanalysen durchgeführt. Die gemessenen Peaks konnten zwei verschiedenen Phasen zugeordnet werden. So gehören die großen scharf ausgeprägten Peaks zur β -Phase (rot gekennzeichnet, Abbildung 21) und die schwach ausgeprägten kleinen Peaks (grün gekennzeichnet) zur ω -Phase. Diese Kennzeichnung wird auch bei den folgenden Auswertungen beibehalten.

Da bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen im Längsschliff die länglichen Körner aufgefallen sind, wurden für die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch Proben unterschiedlicher Orientierung hergestellt. Für den Versuch gibt es deshalb eine Unterscheidung in quer und längs. Die Auswertung dieser beiden Orientierungsrichtungen zeigte allerdings keine Unterschiede (siehe Abbildung 22). Die Dehngrenze lag in diesem Zustand zwischen 435 N/mm² und 500 N/mm², die Zugfestigkeit zwischen 660 N/mm² und 680 N/mm² und die Bruchdehnung lag zwischen 31% und 34%. Es wurde somit keine Vorzugsorientierung innerhalb des Materials festgestellt. Um das Material möglichst effizient auszunutzen wurden daher alle weiteren Zugproben aus der Längsrichtung der Stangen gefertigt.

¹¹ HDI – High Density Inclusion

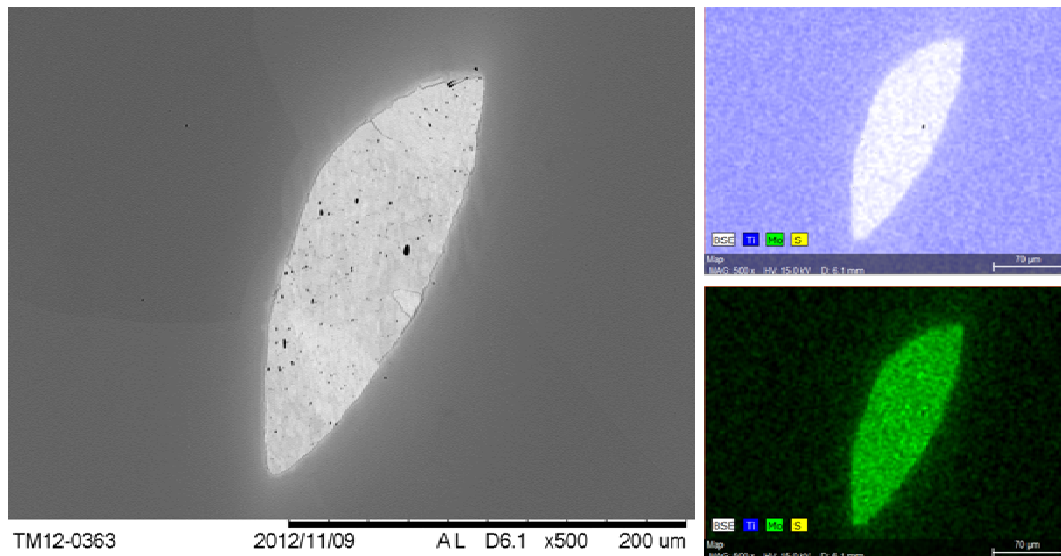


Abbildung 20: EDX-Mapping eines HDI; Übersicht (links) und Detailaufnahmen (rechts). Bereiche mit hohem Titananteil blau eingefärbt und mit hohem Molybdänanteil grün.

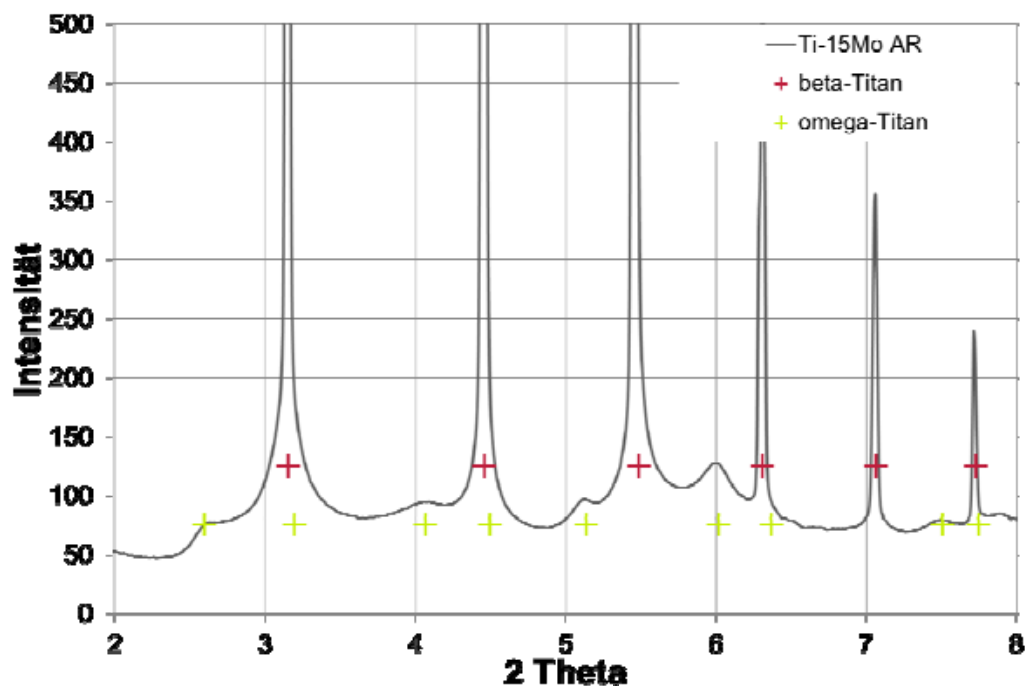


Abbildung 21: Phasenanalyse an der Legierung Ti 15Mo im AR-Zustand.

Die ermittelten Zugfestigkeiten wurden als Ausgangspunkt dafür verwendet, die Dauerfestigkeit abzuschätzen und geeignete Laststufen festzulegen. Die abgeschätzte Dauerfestigkeit lag bei 300 N/mm² bis 430 N/mm². Durchläufer¹² gab es bei den Laststufen 300 N/mm² und 365 N/mm². Alle Proben, die bei Laststufen dazwischen getestet wurden, brachen vorzeitig im Gewinde und wurden als ungültig definiert (siehe Abbildung 23). Bei höheren Belastungen gab es keine Durchläufer. Die Dauerfestigkeit im Zugschwellbereich liegt folglich im Bereich zwischen 300 N/mm² und 365 N/mm². Da eine große Anzahl der

¹² Als Durchläufer wurden die Proben definiert, die 5 x 10⁶ Lastwechsel durchlaufen haben. Der Versuch wurde dann automatisch gestoppt.

Proben im Gewinde brach, wurde bei den weiteren Versuchen darauf geachtet, dass der Gewindegrund besonders sorgfältig ausgedreht wurde.

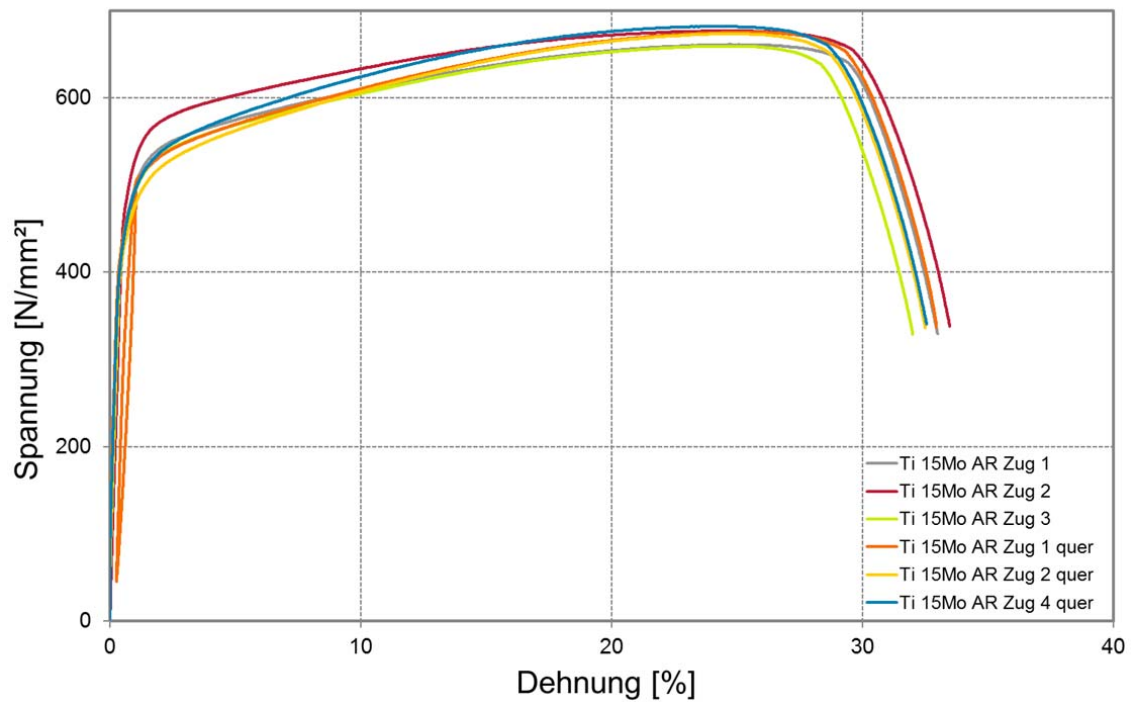


Abbildung 22: Zugkurven der Titanlegierung Ti 15Mo im AR-Zustand. Untersucht wurden Proben, die in längs und quer Richtung aus dem angelieferten Material gefertigt wurden.

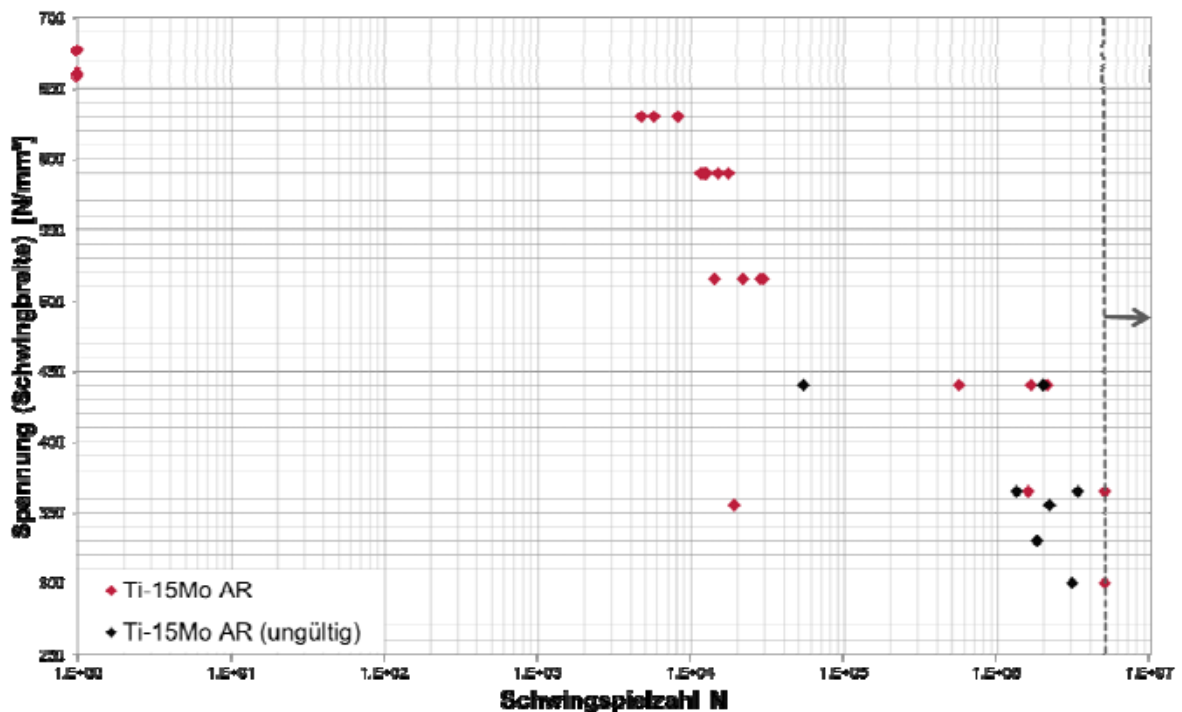


Abbildung 23: Graphische Auswertung der Dauerschwingversuche im AR-Zustand. Die Versuche wurden nach 5×10^6 Zyklen beendet. Als ungültig sind die Proben gekennzeichnet, die innerhalb des Gewindes gebrochen sind.

3.2 Untersuchung der Legierung Ti 15Mo im lösungsgeglühten Zustand

Die Untersuchungen am Anlieferungszustand der Legierung Ti 15Mo haben gezeigt, dass das Material sehr homogen ist. Da aber nicht auszuschließen war, dass sich geringe Anteile ausgeschiedener α -Phase im Gefüge befinden, wurde entschieden, eine Lösungsglühung für das Material zu erarbeiten. Außerdem sollten so innere Spannungen im Material abgebaut werden, die sich möglicherweise durch das Umformen oder auch durch die Probenfertigung im Material befanden. So sollte ein bekannter einphasiger Ausgangszustand eingestellt werden. Die Lösungsglühung wurde dann an allen weiteren Proben nach der Fertigung durchgeführt, bevor weitere Untersuchungen oder Wärmebehandlungen stattfanden.

Die Kriterien zur Beurteilung der durchgeführten Wärmebehandlungen waren Kornwachstum, Härte und Sauerstoffaufnahme (gekennzeichnet durch Oxidschichtdicken und α -case am Rand). Da diese Untersuchungen zu Beginn des Projektes durchgeführt wurden, standen keine Phasenanalysen mittels Synchrotronstrahlung als weiteres Kriterium zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden die Proben zunächst bei 600°C für 8 Stunden wärmebehandelt, um α -Phase gezielt auszuscheiden. Der Erfolg wurde lichtmikroskopisch untersucht. Die α -Phase hat sich bevorzugt an den Korngrenzen und den Zwillingen in Form feiner Nadeln ausgeschieden und sollte durch die anschließende Lösungsglühung wieder aufgelöst werden. Ein Teil dieser Untersuchungen fand im Rahmen der Bachelorarbeit von N. Holzapfel statt [48].

Die Wärmebehandlungen wurden bei Temperaturen oberhalb von T_{β} an Luft durchgeführt. Verwendet wurden Haltezeiten von 30 Minuten und einer Stunde. Die Abkühlung fand in Wasser (Wasserabschreckung – WQ) und Öl statt. Außerdem wurden Glühungen im Vakuum mit anschließender Abschreckung durch Argon (Vak) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengetragen.

Tabelle 5: Übersicht der durchgeführten Lösungsglühbehandlungen

Probe	Ø-Korngröße [μm]	Ø-Härte [HV10]	Phasen
800°C / 0,5h / WQ	201	222	β und ω (nano ¹³)
800°C / 1h / WQ	215	210	β und ω (nano)
825°C / 0,5h / WQ	222	200	n.g. ¹⁴
825°C / 1h / WQ	209	209	n.g.
850°C / 0,5h / WQ	241	223	n.g.
850°C / 1h / WQ	277	230	n.g.
800°C / 0,5h / Öl	n.g.	n.g.	β und ω (schwach)
800°C / 1h / Öl	n.g.	n.g.	β und ω (schwach)
800°C / 0,5h / Vak	n.g.	333	β und ω

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass bei allen Proben die vorher ausgeschiedene α -Phase nach der Wärmebehandlung wieder aufgelöst war. Außerdem finden sich praktisch keine Zwillinge mehr im Gefüge, was für einen Abbau der inneren Spannungen spricht. Insofern eignen sich alle Temperaturen und Zeiten für die Lösungsglühung. Unterschiede fallen bei den durchgeführten Phasenanalysen auf. Alle untersuchten Proben sind zweiphasig. Sie bestehen vorrangig aus β -Phase, deren Peaks dominant und scharf ausgeprägt sind. Die Peaks der ω -Phase sind dagegen bei den WQ-Proben sehr flach und breit, also weniger scharf ausgeprägt. Dies spricht dafür, dass sich die ω -Phase in unterschiedlichen Orientierungsrichtungen im Nanometermaßstab ausgeschieden hat. Man spricht deswegen von einer nanokristallinen Ausscheidung. Dass sich trotz der

¹³ nano – abgekürzt für nanokristallin; dies wird im Text näher erläutert

¹⁴ n.g. – nicht gemessen

Abschreckung in Wasser ω -Phase gebildet hat, wurde für die Legierung Ti 15Mo nicht erwartet, da in der Literatur von einer einphasigen Legierung im lösungsgeglühten Zustand berichtet wird [13]. Bei diesen wurden allerdings auch nur XRD-Messungen mit konventioneller Röntgenstrahlung durchgeführt, bei denen in erster Linie die Phasen direkt an der Oberfläche gemessen werden. Außerdem lassen sich geringe Phasenanteile nicht auflösen. Für Titanlegierungen mit variierendem Vanadium-Anteil gibt es bei Lütjering [49] einen Überblick. Hier wird in diesem Zusammenhang von athermisch ausgeschiedener ω -Phase gesprochen, die sich beim Abschrecken spannungsinduziert ausscheidet.

Die Abschreckung in Öl ist etwas langsamer als in Wasser und führt dazu, dass die ω -Peaks etwas stärker ausgeprägt sind, als bei der Wasserabschreckung. Sie sind aber weiterhin eher flach und deutlich breiter, als die β -Peaks. Den größten Unterschied erkennt man bei den Vakuumproben. Die Proben wurden für 30 Minuten bei 800°C gegläht und anschließend mit Argonüberdruck (6 bar) abgekühlt. Diese Wärmebehandlung wurde durchgeführt, um zu prüfen, ob eine Wärmebehandlung unter Ausschluss von Sauerstoff sinnvoll ist. Dies kann insofern relevant sein, dass man sehr kleine, dünnwandige Bauteile wie Drähte nach der Fertigung noch lösungsglüht, ohne dass Sauerstoff im Randbereich eindiffundieren und diesen verspröden kann. Die Phasenanalysen dieser Probe zeigen im Gegensatz zum Wasserabschrecken relativ scharf ausgeprägte hohe ω -Peaks. Dies spricht dafür, dass sich deutlich mehr ω -Phase ausgeschieden hat und die einzelnen Teilchen gewachsen sind. Dieser größere Anteil an ω -Phase schlägt sich erkennbar in der gemessenen Härte nieder. Während die Wasserabschreckung je nach Anteil an athermisch ausgeschiedener ω -Phase zu Härten zwischen 200 HV10 und 230 HV10 führt, liegt die Härte der im Vakuum geglähten Probe mit 333 HV10 deutlich höher. Die Lösungsglähtung im Vakuum führt somit zwar nicht zur Ausscheidung von α -Phase, aber zu einer nicht unerheblichen Ausscheidung an ω -Phase und damit einhergehender Verfestigung.

Die unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten führen zur Oxidschichtbildung und zur Ausbildung eines leichten α -case. Die Unterschiede sind allerdings nur gering. Deutlicher ist der Unterschied bei den gemessenen Korngrößen. Mit zunehmender Zeit und höherer Temperatur vergrößern die Körner. Die mittlere Korngröße liegt beispielsweise bei 850°C für eine Stunde um 70 μm höher, als bei 800°C für 30 Minuten. Die Korngröße bzw. die Vergrößerung war schließlich auch das Hauptkriterium für die Wahl von 800°C für 30 Minuten mit anschließender Wasserabschreckung als Lösungsglähtbehandlung. Die Eigenschaften der Legierung Ti 15Mo in diesem Zustand sollen im Folgenden erläutert werden.

Die Mikrostruktur besteht im ST-Zustand aus globularen β -Körnern, deren Korngrenzen durch das Ätzmedium hervorgehoben werden (siehe Abbildung 24). Wie bereits erwähnt, wurden bei jeder großen Charge an Wärmebehandlungen eine ST-Probe entnommen und untersucht. Aus diesen wurde der mittlere Korndurchmesser bestimmt. Der mittlere Korndurchmesser im ST-Zustand liegt zwischen 165 μm und 200 μm und die mittlere Härte aller untersuchten Proben liegt bei 227 HV10. Die maximal gemessene Härte eines Eindrucks liegt bei 255 HV10. Das Gefüge ist zweiphasig und besteht aus β -Phase und nanokristallin ausgeschiedener ω -Phase (siehe Abbildung 25). Die Wärmebehandlung wirkt sich auch auf die Eigenschaften im Zugversuch aus. Sowohl die Zugfestigkeit als auch die Dehngrenze haben im Vergleich zum AR-Zustand abgenommen. Die Dehngrenze liegt zwischen 340 N/mm² und 377 N/mm² die Zugfestigkeit zwischen 633 N/mm² und 650 N/mm². Die Bruchdehnung liegt bei 35% bis 38% und hat somit etwas zugenommen (siehe Abbildung 26). Dies kann zwei Ursachen haben, die nicht klar zu trennen sind. Einerseits kann der Anteil an ω -Phase geringer sein, da nach dem Umformprozess der Stange die Temperatur auf Grund des Durchmessers länger gehalten wird als beim Abschrecken kleiner Probengeometrien. Andererseits kann eine Kalt- oder Verformungsverfestigung durch das Umformen vorgelegen haben. Als Zeichen dafür können die im AR-Gefüge gefundenen Zwillinge gewertet werden.

Die Bestimmung des E-Moduls aus dem Zugversuch war relativ schwierig, da im elastischen Bereich keine wirkliche Gerade vorlag. Zusätzlich wirken sich Setzvorgänge im Gewinde und Mikroplastizität, also das Lösen einzelner Versetzungen, auf die Genauigkeit aus. Daher wurde im Bereich zwischen 100 N/mm² und 300 N/mm² eine Ausgleichsgerade gelegt und aus der Steigung der E-Modul berechnet. Der mittlere E-Modul im ST-Zustand beträgt 90 GPa bei einer Genauigkeit von ±10%.

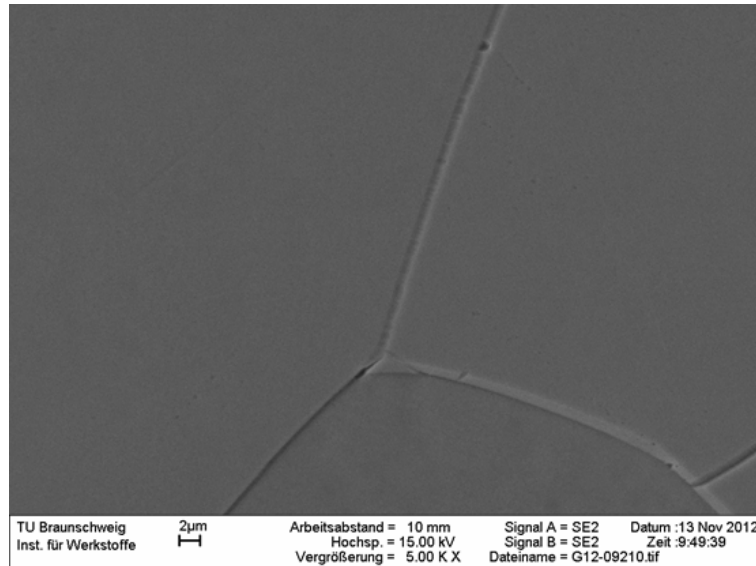


Abbildung 24: SEM-Aufnahme der Legierung Ti 15Mo im ST-Zustand. Sichtbar sind die angeätzten Korngrenzen. Ausscheidungen (nanokristalline ω -Phase) sind nicht zu sehen.

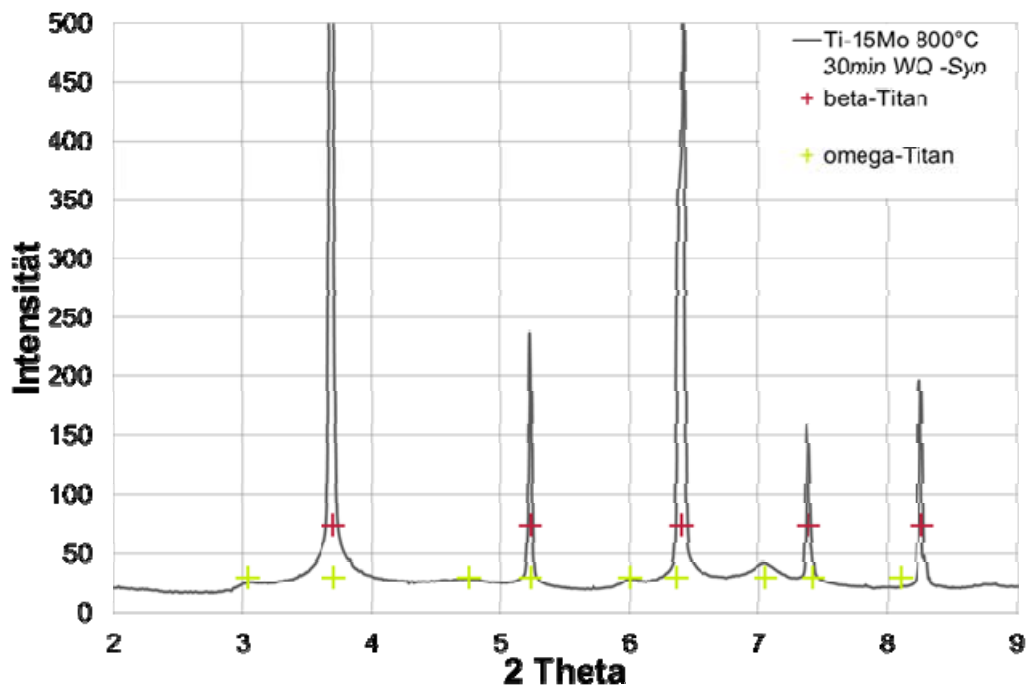


Abbildung 25: Phasenanalyse an der Legierung Ti 15Mo im ST-Zustand.

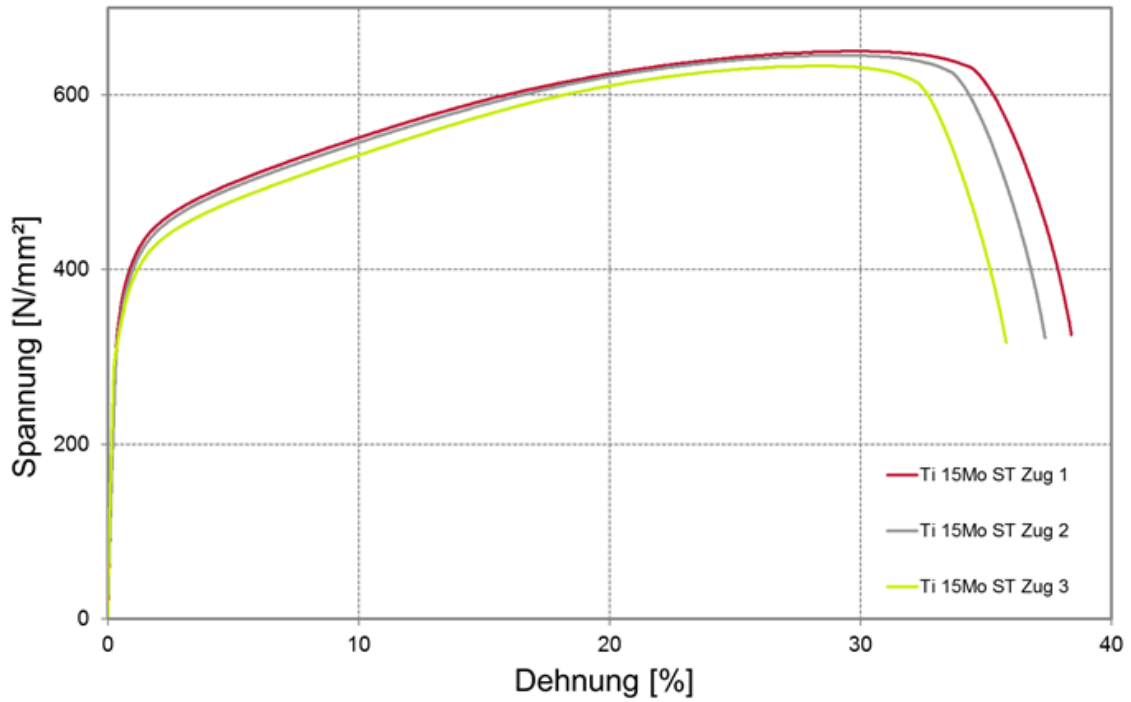


Abbildung 26: Zugkurven der Titanlegierung Ti 15Mo im ST-Zustand.

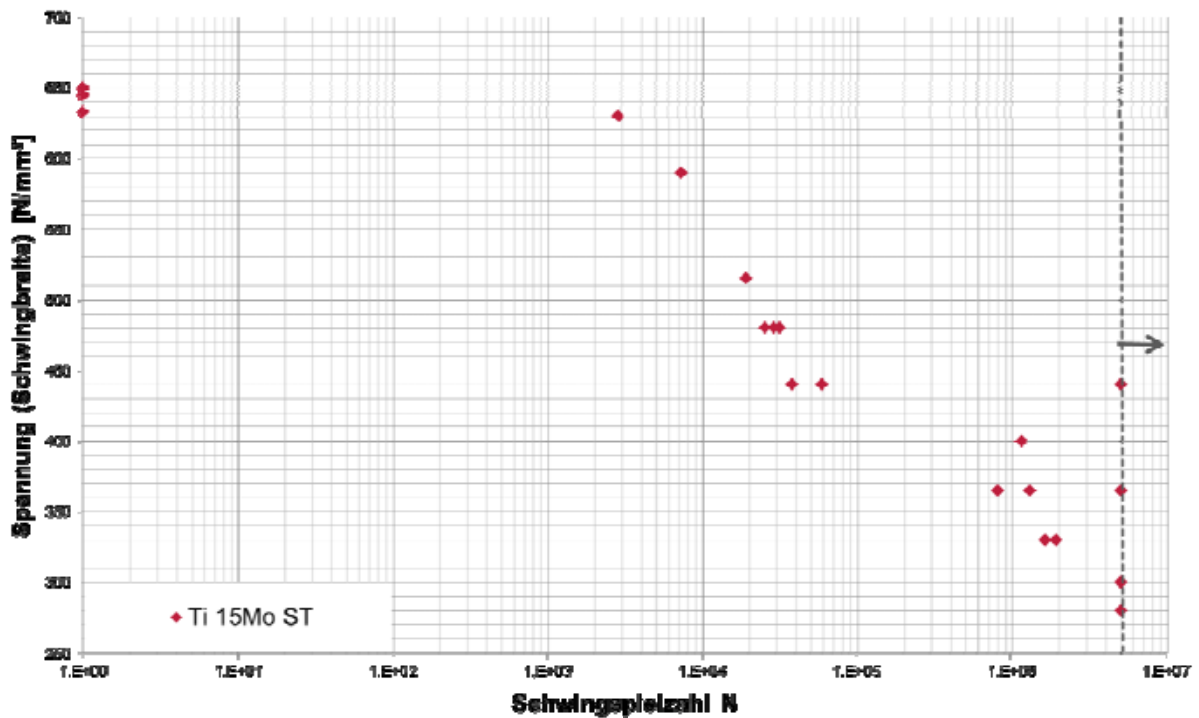


Abbildung 27: Graphische Auswertung der Ermüdungsbeständigkeit der Legierung Ti 15Mo im ST-Zustand.

Über die Zugfestigkeit wurde eine Dauerfestigkeit von 290 N/mm² bis 420 N/mm² abgeschätzt. Nachdem die Aufnehmer ausgetauscht worden waren, gab es bei dieser Serie keinen Bruch im Gewinde. Durchläufer gab es bei den Laststufen 280 N/mm², 300 N/mm², 365 N/mm² und 440 N/mm². Bei den beiden letzten Laststufen ist jeweils nur eine Probe nicht gebrochen. Bei der Laststufe 330 N/mm² sind beide Proben gebrochen und es gab keinen Durchläufer, daher liegt die Dauerfestigkeit eher bei den abgeschätzten 300 N/mm² (siehe

Abbildung 27). Dass auch bei den höheren Laststufen einzelne Proben nicht gebrochen sind, ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass trotz sorgfältiger Herstellung die Proben nicht gleich sind. Oberflächenrauigkeiten sowie innere Defekte wie zum Beispiel Lunker oder HDI's wirken als Kerben, an denen sich Anrisse bilden können, die dann wachsen und im letzten Stadium zum Bruch der Probe führen. Deshalb wurden Auffälligkeiten an der Probenoberfläche vor dem Versuch markiert und Proben, die an diesen Markierungen und damit außerhalb der eigentlichen Messlänge gebrochen sind, aus der Auswertung genommen.









3.3 Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Zeit auf die Legierung Ti 15Mo

Die Titanlegierung Ti 15Mo besitzt eine Zulassung für den Einsatz in der Medizintechnik [50]. Für einen Einsatz ist es allerdings wichtig, dass man den Einfluss von Temperatur und Zeit auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften kennt, um diese sinnvoll einzustellen. Dies wurde im Rahmen des Projektes sehr ausführlich untersucht. So wurden außer den verschiedenen Lösungsglühbehandlungen Wärmebehandlungen bei Temperaturen zwischen 200°C und 700°C und Haltezeiten von 5 Minuten bis 240 Stunden durchgeführt. Von allen Proben wurden Schiffe hergestellt und die Mikrostruktur analysiert. Zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften wurden an allen Proben Härtemessungen durchgeführt. Über die Härte lassen sich Rückschlüsse auf die Zugfestigkeit ziehen [51], allerdings sind keine Aussagen zum E-Modul oder der Bruchdehnung möglich. Aus diesem Grund wurden an ausgewählten Proben Zugversuche durchgeführt.

Da die Messzeit am DESY begrenzt ist, konnten die Phasenanalysen nicht an allen Proben durchgeführt werden. Eine Übersicht der analysierten Proben findet sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Übersicht der durchgeführten Phasenanalysen an den wärmebehandelten Proben

Wärmebehandlungen																
Temperatur	Haltezeit in Minuten				Haltezeit in Stunden											
	5	10	15	30	1	2	4	8	16	24	48	96	120	144	168	
ST																
200°C																
225°C																
250°C																
300°C																
350°C																
375°C																
400°C																
425°C																
450°C																
475°C																
500°C																
550°C																
600°C																
700°C																

nicht gemessen		beta + omega + alpha	
beta + omega (nano)		beta + alpha + omega (nano)	
beta + omega (schwach)		beta + alpha	
beta + omega		beta + wenig alpha & omega	

Aus den gesammelten Ergebnissen, lassen sich aber auch Aussagen zu einzelnen nicht durchgeführten Wärmebehandlungen treffen.

Eine grobe Übersicht über den Einfluss der einzelnen Phasen auf die mechanischen Eigenschaften soll Abbildung 28 geben. Hier ist der Zugversuch im ST-Zustand im Vergleich mit drei ausgewählten Wärmebehandlungen dargestellt. Während im ST-Zustand (hauptsächlich β -Phase mit nanokristalliner ω -Phase) die Bruchdehnung hoch ist und die Zugfestigkeit bei maximal moderaten 650 N/mm² liegt, führt eine Wärmebehandlung bei 425°C für 2 Stunden zu einer Verdoppelung der Festigkeit bei einer Bruchdehnung von 0%. In diesem Zustand liegen β -Phase und große Anteile an ω -Phase vor.

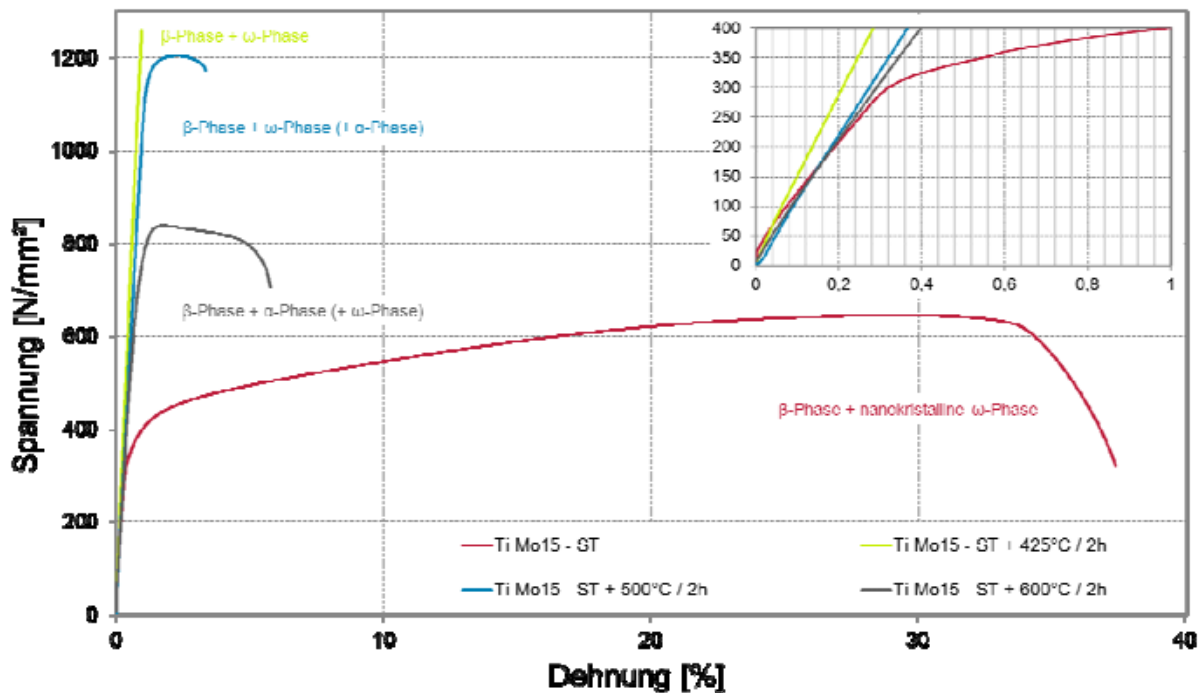


Abbildung 28: Vergleich des Einflusses verschiedener Phasen (verschiedener Wärmebehandlungen) auf die mechanischen Eigenschaften im Zugversuch.

Eine Wärmebehandlung bei 500°C für 2 Stunden führt zum Beginn der Umwandlung von ω -Phase in α -Phase. Es liegen also hauptsächlich β und ω , sowie geringe Anteile an α -Phase vor. Die Umwandlung zur α -Phase führt zu einer geringen Abnahme der Zugfestigkeit, die aber immer noch über 1200 N/mm² liegt, und dazu, dass die Legierung wieder einen geringen Anteil an Bruchdehnung von circa 2-3% zeigt.

Eine zweistündige Wärmebehandlung im α + β -Phasengebiet bei 600°C führt zur Ausscheidung von α -Nadeln in den β -Körnern. Zusätzlich bleibt auch ein größerer Anteil an ω -Phase stabil, der sich innerhalb der vorgegebenen Zeit nicht umzuwandeln scheint. Dieses ebenfalls dreiphasige Gefüge führt zu Zugfestigkeiten von etwa 800 N/mm² und einer Bruchdehnung von circa 5%.

Interessant ist auch der Einfluss der Phasen auf den E-Modul. Im ST-Zustand ist der E-Modul am niedrigsten (\approx 90 GPa). Die ω -Phase sorgt für einen sehr starken Anstieg des E-Moduls, stärker als die α -Phase. Die Wärmebehandlungen mit hohem Anteil an ω -Phase führen zu E-Moduli von ungefähr 130 GPa, also eine Erhöhung von 40 GPa. Mit abnehmendem Anteil an ω -Phase und zunehmendem Anteil an α -Phase sinkt der E-Modul wieder leicht.

In den folgenden Kapiteln soll nun genauer auf die Eigenschaften nach verschiedenen Wärmebehandlungen eingegangen werden.

3.3.1 Wärmebehandlungen bei 2xx°C an der Legierung Ti 15Mo

Es wurden Versuche bei 200°C, 225°C und 250°C durchgeführt. Vorherrschende Phasen sind die β -Phase und die ω -Phase von nanokristallin bis stark ausgeprägt. Bei 200°C und 225°C beschränkten sich die Untersuchungen auf sehr kurze Zeiten (5 min, 10 min, 15 min und 30 min). Die Phasenanalysen zeigen nach diesen Wärmebehandlungen eine nur geringfügige Veränderung bei den ω -Peaks. Bei 225°C für 15 und 30 Minuten lässt sich feststellen, dass die Peaks etwas deutlicher werden, deshalb die Kennzeichnung als „schwach“. Bei den Härtemessungen ergibt sich auch nur bei diesen beiden Proben eine leichte Zunahme, was auf eine Verfestigung durch die ω -Phase deutet. Hier müssten weitere Versuche bei längeren Zeiten durchgeführt werden, um das Ausscheidungsverhalten von ω -Phase bei diesen Temperaturen zu untersuchen (siehe Abbildung 29).

Die Phasenanalysen bei 250°C zeigen dagegen mit zunehmender Zeit eine kontinuierliche Schärfung der ω -Peaks mit einhergehender Zunahme der Peakhöhe im Verhältnis zu den β -Peaks. Dies schlägt sich auch in der Härte nieder. Nach 5 Minuten liegt die Härte mit 276 HV10 bereits deutlich über der ST-Härte. Mit der Zeit steigt die Härte und erreicht nach 120 Stunden ungefähr 340 HV10. Auf diesem Niveau pendelt sich die Härte bei den Untersuchungen bis 240 Stunden ein.

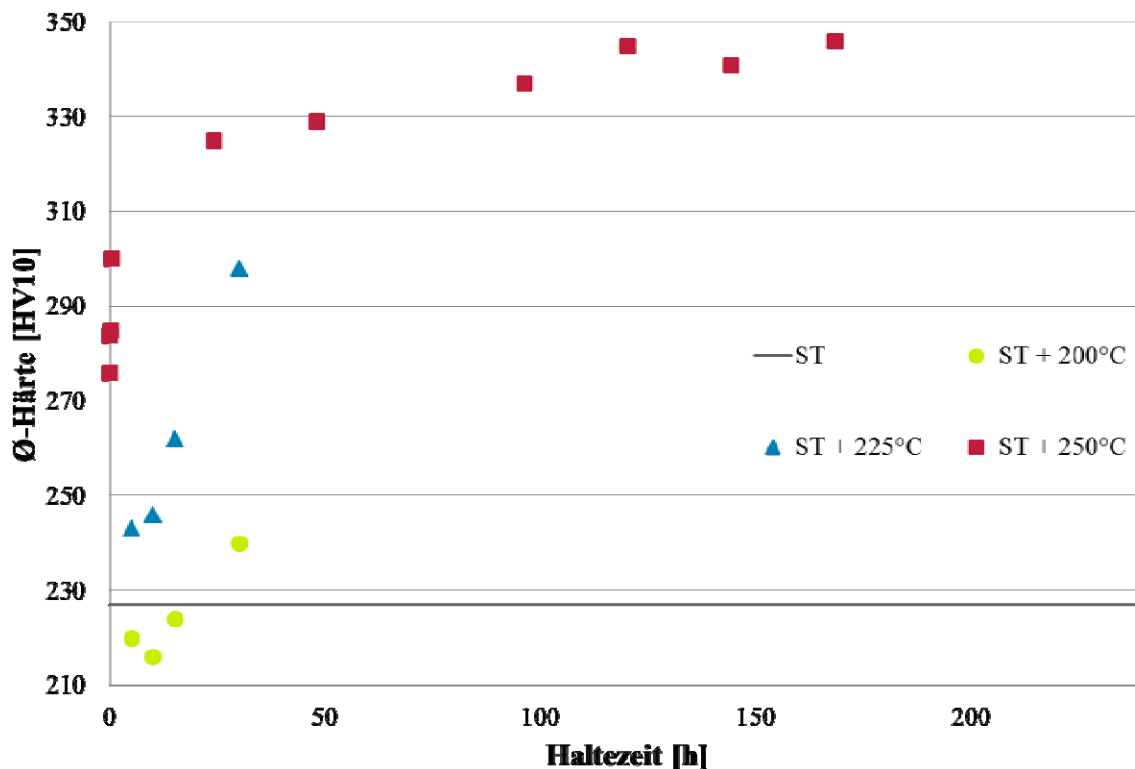


Abbildung 29: Vergleich der mittleren Härte bei 200°C, 225°C und 250°C bei Haltezeiten von 5 Minuten bis 240 Stunden. Die grau eingezeichnete Linie stellt die mittlere Härte im ST-Zustand dar.

Zugversuche wurden an Proben mit einer Wärmebehandlung bei 250°C für 5 Minuten durchgeführt. Die Zugfestigkeit steigt im Vergleich zum ST-Zustand um ungefähr 100 N/mm² auf 755 N/mm² an. Diese Verfestigung durch die Ausscheidung von ω -Phase hat aber auch einen Rückgang der Bruchdehnung auf 23% (ST: 38%) zur Folge.

3.3.2 Wärmebehandlungen bei 3xx°C an der Legierung Ti 15Mo

Es wurden Wärmebehandlungen bei 300°C, 350°C und 375°C durchgeführt. Im Vergleich zur Gruppierung im vorherigen Kapitel, ist ein weiterer Härtesprung zu verzeichnen. Dies liegt an

der vermehrten Ausscheidung von ω -Phase in diesem Temperaturbereich. Die Phasenanalysen zeigen, dass alle Proben aus β -Phase mit unterschiedlich hohem Anteil an ω -Phase bestehen (siehe Abbildung 30).

Die Zunahme der Härte ist bei 300°C am geringsten. Nach 120 Stunden stellt sich die Härte bei ungefähr 435 HV10 ein. Bei 350°C und 375°C ist der Härteanstieg innerhalb der ersten 24 Stunden deutlich stärker. Hier bewegt sich die maximale Härte bei 490 HV10.

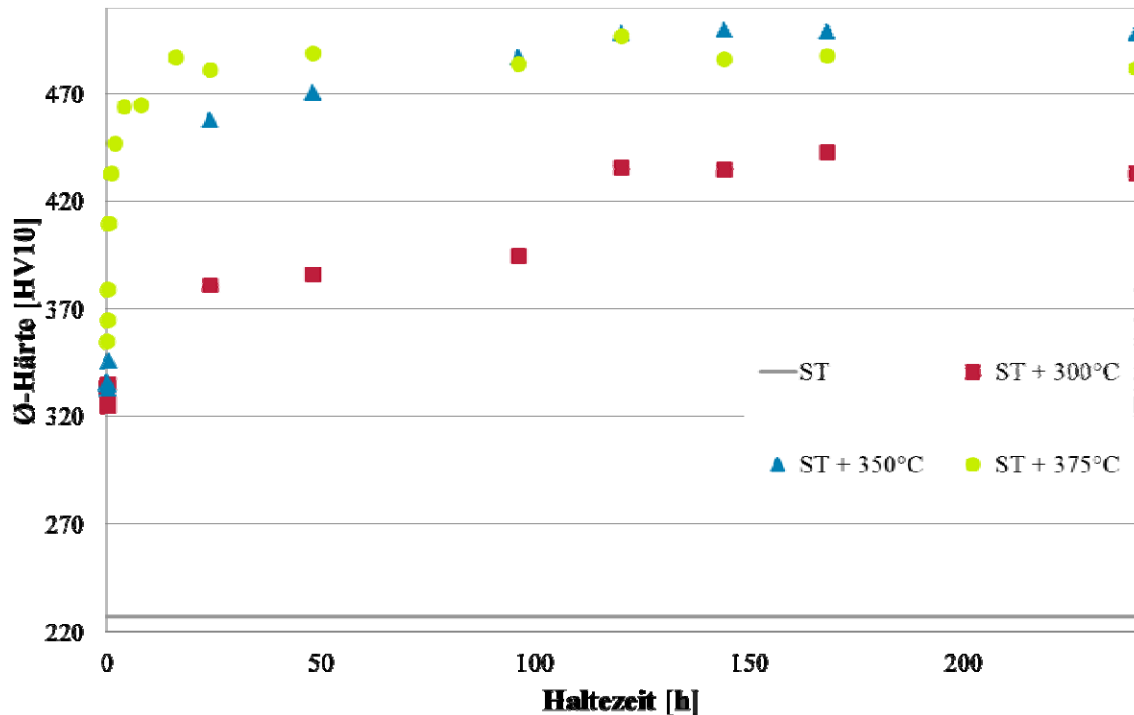


Abbildung 30: Vergleich der mittleren Härte bei 300°C, 350°C und 375°C bei Haltezeiten von 5 Minuten bis 240 Stunden.

Die Zugfestigkeit liegt nach Wärmebehandlungen von 5 Minuten bei 300°C und 350°C bereits über 1000 N/mm², während die Bruchdehnung unter 10% fällt. Längere Wärmebehandlungen führen zu einer starken Versprödung durch die ω -Phase. Nach 96 Stunden bei 300°C erreicht die Zugfestigkeit zwar Werte jenseits der 1200 N/mm², allerdings sinkt dann die Bruchdehnung auf fast 0% (siehe Abbildung 31).

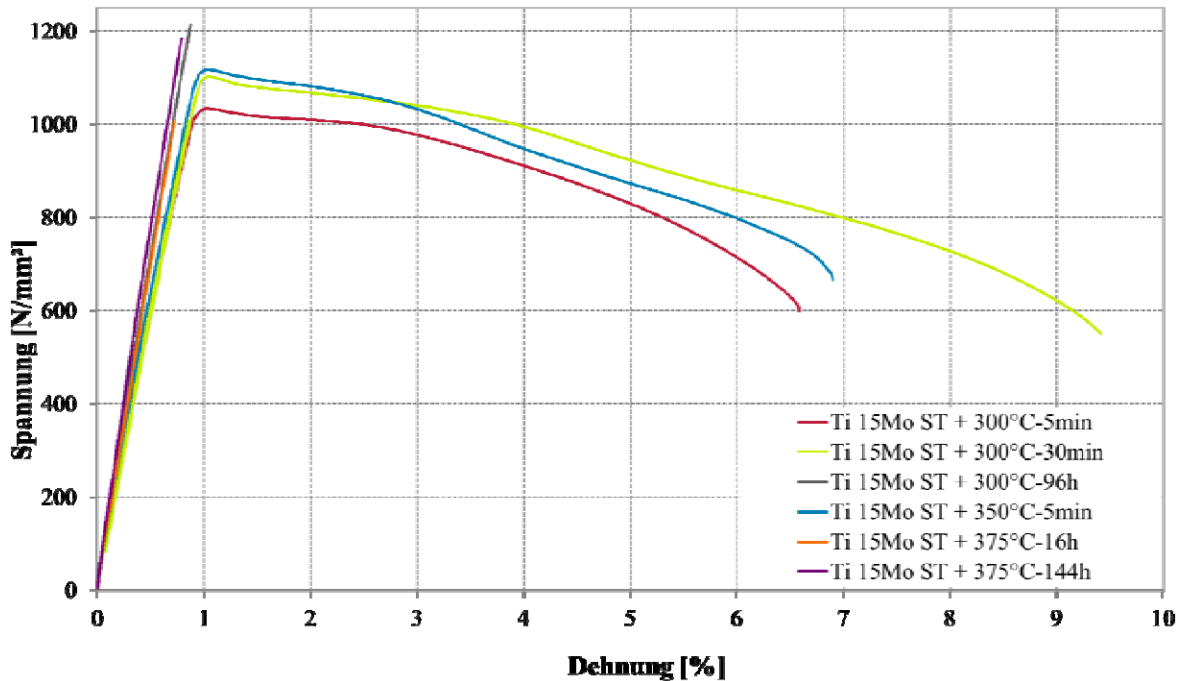


Abbildung 31: Diagramm mit Zugversuchskurven. Vergleich des Einflusses von Zeit und Temperatur auf die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung.

3.3.3 Wärmebehandlungen bei $4xx^\circ\text{C}$ an der Legierung Ti 15Mo

Die Wärmebehandlungen fanden bei 400°C , 425°C , 450°C und 475°C statt. Die verwendeten Zeiten variierten zwischen 5 Minuten und 240 Stunden. Die mittlere Härte ist in Abbildung 32 aufgetragen.

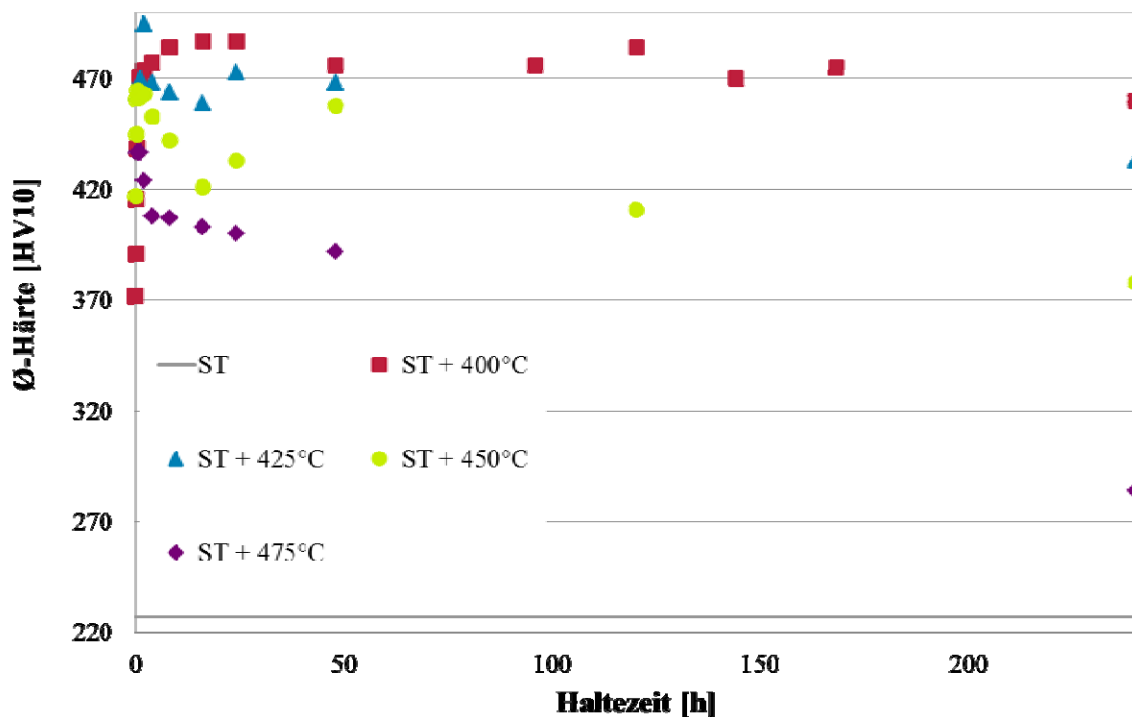


Abbildung 32: Vergleich der mittleren Härte nach Wärmebehandlungen bei 400°C , 425°C , 450°C und 475°C . Die Haltezeit lag zwischen 5 Minuten und 240 Stunden. 450°C und 475°C zeigen nach 240 Stunden einen deutlichen Abfall der Härte.

Die Phasenanalysen zeigen bei allen Proben β -Peaks und scharf ausgeprägte ω -Peaks. Zusätzlich gibt es bei 475°C ab 16 Stunden α -Peaks. Bei dieser Temperatur beginnt somit die Umwandlung von ω -Phase in α -Phase.

Dem Härteverlauf kann man entnehmen, dass mit dem Beginn der α -Ausscheidung ein Verlust an Härte und somit eine Entfestigung einhergeht. Nach 48 Stunden bei 475°C liegt die Härte nur noch bei ungefähr 390 HV10. Einen ähnlichen Wert (380 HV10) erreicht die Wärmebehandlung bei 450°C nach 240 Stunden. Bei diesen Zeiten sind an den Korngrenzen Ausscheidungen erkennbar. Das heißt, dass auch bei 450°C eine Umwandlung von ω -Phase in α -Phase möglich ist, wenn die Haltezeiten ausreichend lang sind. Aus diesem Grund wurden bei 425°C Versuche mit Haltezeiten von 360 Stunden durchgeführt.

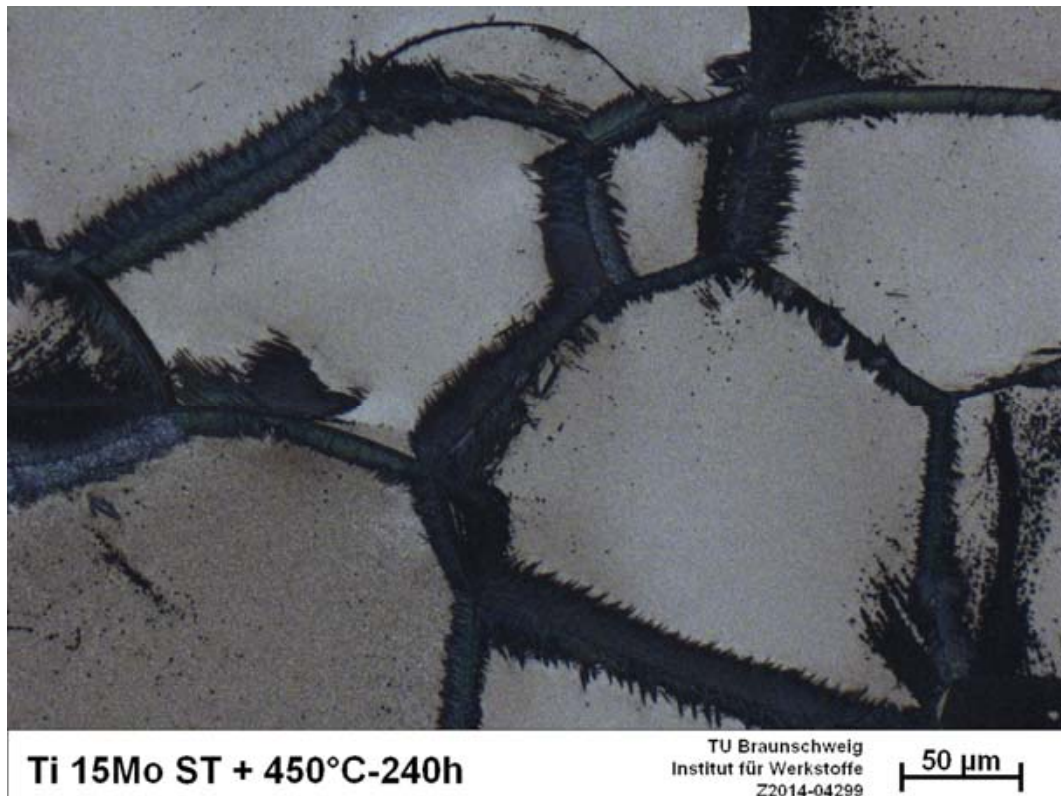


Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahme der Legierung Ti 15Mo nach Wärmebehandlung bei 450°C für 240 Stunden. An den Korngrenzen hat sich eine zweite Phase ausgeschieden.

Im Zugversuch erkennt man, dass bei diesen Temperaturen trotz der teilweise sehr hohen Zugfestigkeiten von 1400 N/mm² noch Bruchdehnungen von wenigen Prozent auftreten können, obwohl die verfestigende Wirkung hauptsächlich durch die ω -Phase hervorgerufen wird (siehe Abbildung 34).

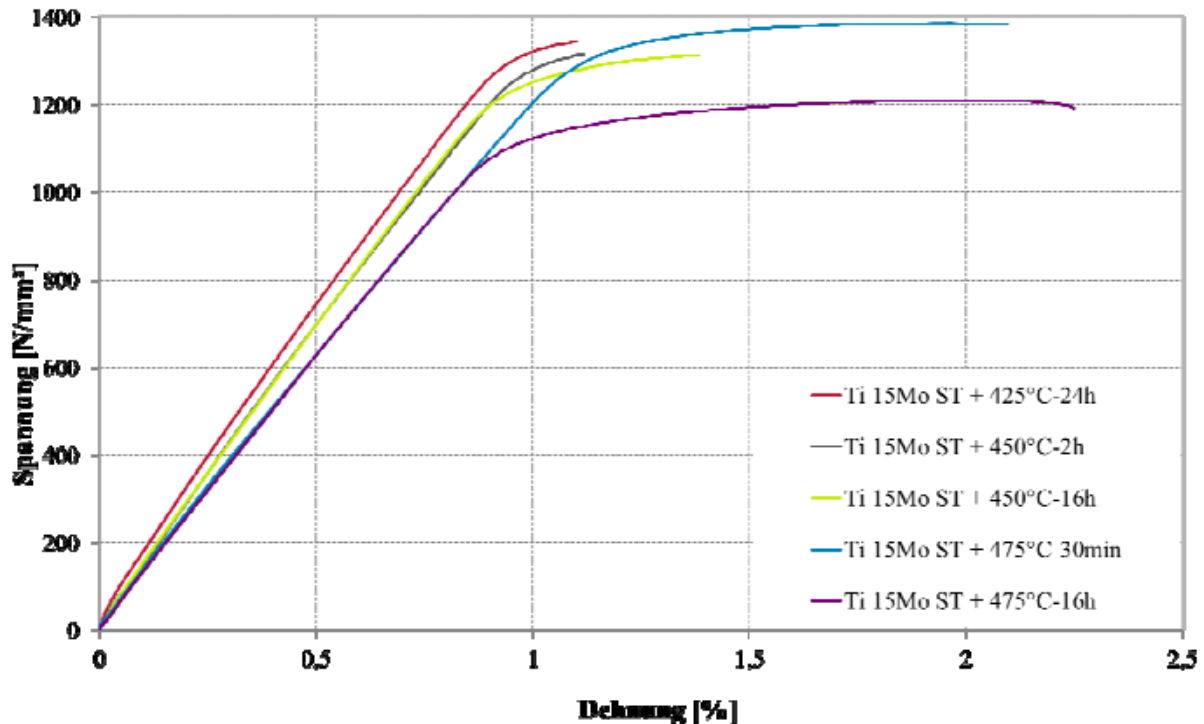


Abbildung 34: Vergleich des Einflusses von Temperatur und Zeit auf die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung im Zugversuch.

3.3.4 Wärmebehandlungen bei 5xx°C an der Legierung Ti 15Mo

Es wurden Wärmebehandlungen bei 500°C, 550°C und 575°C mit Haltezeiten von 30 Minuten bis 48 Stunden durchgeführt. Die Phasenanalysen zeigen, dass bei 500°C zunächst noch eine große Menge ω -Phase ausgeschieden wird. Diese beginnt aber bereits bei 30 Minuten in die α -Phase umzuwandeln, so dass mit zunehmender Zeit der Anteil an ω -Phase abnimmt und der Anteil an α -Phase zunimmt. Bei 550°C sind die α -Peaks bereits nach 30 Minuten relativ stark ausgeprägt, während die ω -Phase nur sehr schwach ausgeprägt ist und in der Ausprägung den nano-kristallinen Ausscheidungen im ST-Zustand ähnelt. Bei 575°C wurden keine Phasenanalysen durchgeführt. Da die Temperatur zwischen 550°C und 600°C liegt, ist aber anzunehmen, dass auch hier hauptsächlich α -Phase ausgeschieden wird.

Die Ergebnisse der Phasenanalyse spiegeln sich auch direkt in der Härtemessung wieder. Bei 500°C liegt die Härte nach 30 Minuten bzw. 1 Stunde bei ungefähr 420 HV10. Mit zunehmender Menge an α -Phase sinkt die Härte auf 350 HV10 ab. Hier stellt sich ein Gleichgewicht aus ω -Phase und fein ausgeschiedener α -Phase ein (siehe Abbildung 35).

Die Wärmebehandlung bei 550°C führt zur Ausscheidung eines höheren Anteils an α -Phase, während kaum noch ω -Phase vorliegt. Dadurch steigt die Härte kaum über 300 HV10. Bei 575°C tritt sogar ein neues Phänomen auf. Hier scheint praktische keine ω -Phase mehr vorzuliegen und die Festigkeit zu Beginn (300 HV10 nach 575°C für 30 Minuten) fällt stark ab. Die ausgeschiedene α -Phase scheint relativ schnell zu überaltern und trägt praktisch kaum zur Festigkeit bei. Nach 16 Stunden sorgen die α -Ausscheidungen dafür, dass die Härte derart abnimmt, dass sie unterhalb der ST-Härte liegt.

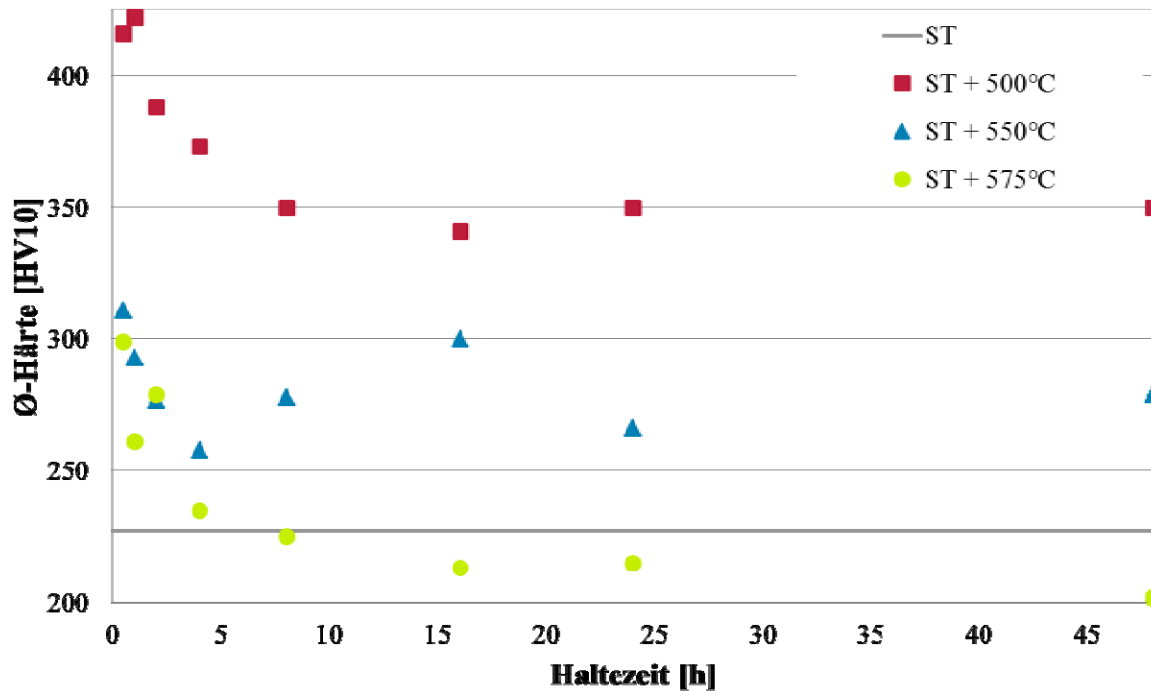


Abbildung 35: Vergleich der mittleren Härte nach Wärmebehandlungen bei 500°C, 550°C und 575°C. Die Haltezeit lag zwischen 30 Minuten und 48 Stunden.

Vergleichbare Ergebnisse gibt es auch im Zugversuch. Die Wärmebehandlung bei 500°C für 2 Stunden sorgt für eine Zugfestigkeit von 1200 N/mm² bei einer Bruchdehnung von etwas mehr als 2%. Mit zunehmender Zeit, nehmen sowohl die Festigkeit, als auch die Bruchdehnung ab, so dass kein Mehrgewinn erzielt wird (siehe Abbildung 37).

Außerdem erkaufte man sich die hohe Festigkeit mit einer Versprödung. Während Titanlegierungen im Allgemeinen ein duktiler Bruchverhalten (gekennzeichnet durch die sogenannten Waben) zeigen, sorgt der hohe Anteil an ω -Phase für eine Versprödung der Korngrenzen, die dann unter Last aufreißen. Dies nennt man Korngrenzenbruch oder interkristallinen Spaltbruch [54]. Da zusätzlich auch ein Gleitbruchanteil (Waben) vorliegt, spricht man in diesem Zusammenhang von einem Mischbruch (siehe Abbildung 36).

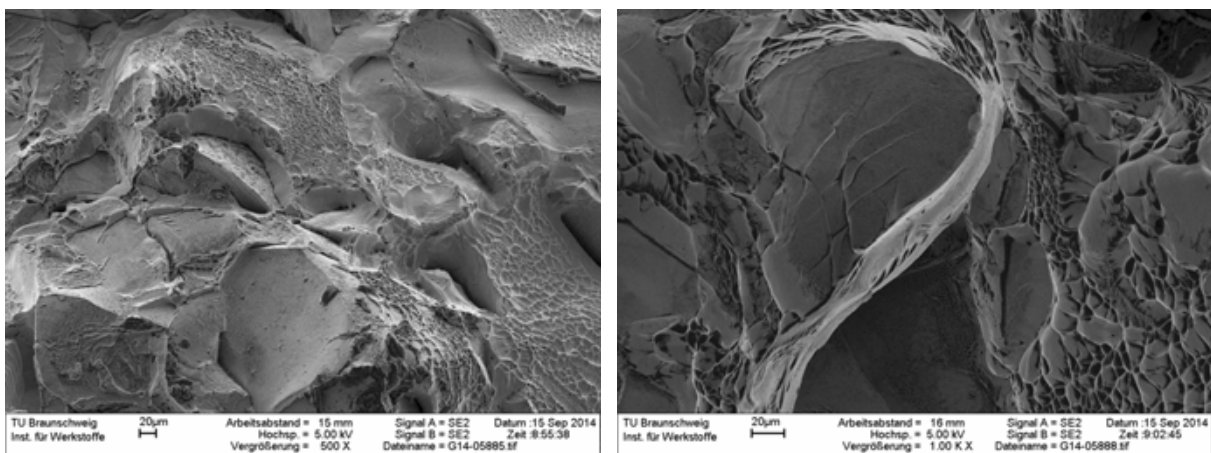


Abbildung 36: SEM-Bilder der Bruchfläche an der Probe Ti 15Mo ST + 500°C-2h. Es liegt ein Mischbruch vor. Zu sehen sind sowohl Waben als auch Spaltflächen.

Wie schon die Härtemessungen vermuten lassen, liegen die Zugfestigkeiten bei 550°C für 1 und 16 Stunden kaum oberhalb der Zugfestigkeit der ST-Proben. Die Bruchdehnung ist für diese Festigkeiten mit unter 6% allerdings relativ gering.

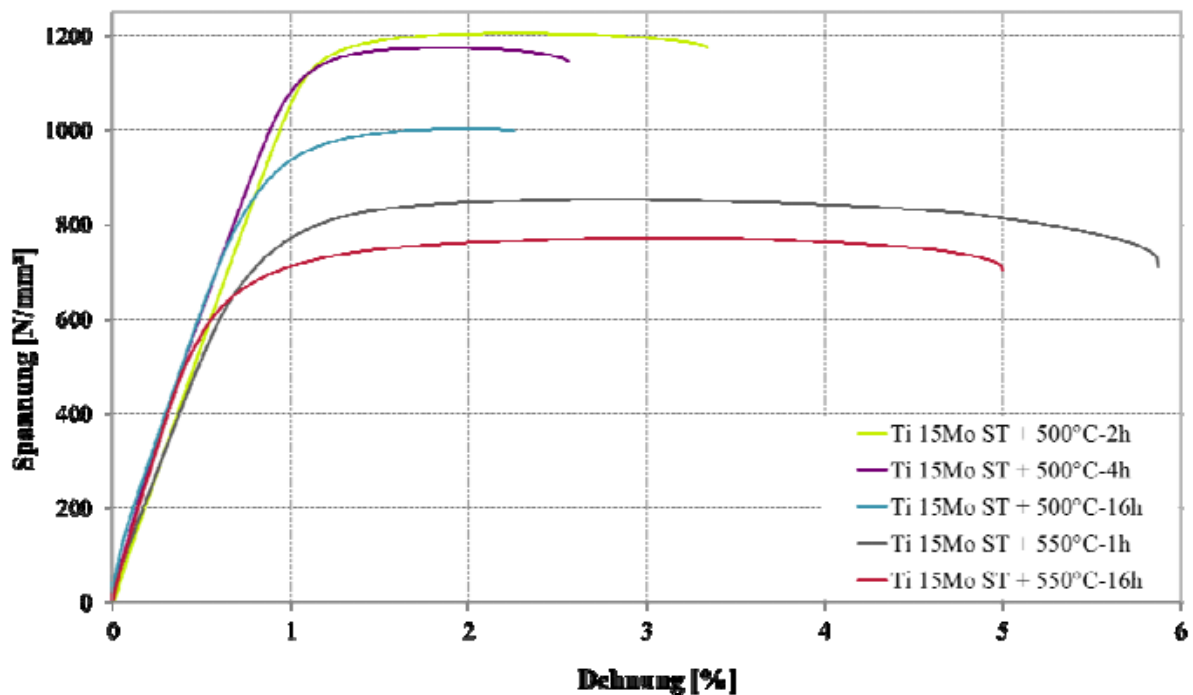


Abbildung 37: Zugkurven mit Wärmebehandlungen bei 500°C und 550°C. Mit zunehmender Temperatur und Zeit sinkt die Zugfestigkeit.

3.3.5 Wärmebehandlungen bei 600°C an der Legierung Ti 15Mo

Die Wärmebehandlungen bei 600°C für 30 Minuten bis 48 Stunden ähneln in den Ergebnissen denen bei 575°C. Zu Beginn kommt es zu einer Zunahme der Härte (siehe Abbildung 38). Die Phasenanalysen zeigen hierbei, dass zu Beginn sowohl α -Phase als auch ω -Phase vorliegen. Die Menge an α -Phase nimmt mit zunehmender Zeit zu. Dies ist auch in der Mikrostruktur erkennbar. Die Ausscheidung von α -Nadeln beginnt an den Korngrenzen und führt zu einer vollständigen Ausscheidung innerhalb der Körner und zu einer Vergrößerung mit zunehmender Zeit. Gleichzeitig nimmt der Anteil an ω -Phase ab. Auch bei dieser Temperatur führt das Ausscheidungsverhalten zu einer Abnahme der Härte, die nach Haltezeiten von 24 Stunden unterhalb der Härte der ST-Proben liegt.

Wärmebehandlungen bei 600°C führen im Vergleich zum ST-Zustand nur zu einer geringen Festigkeitssteigerung, die Bruchdehnung ist jedoch deutlich geringer (siehe Abbildung 39).

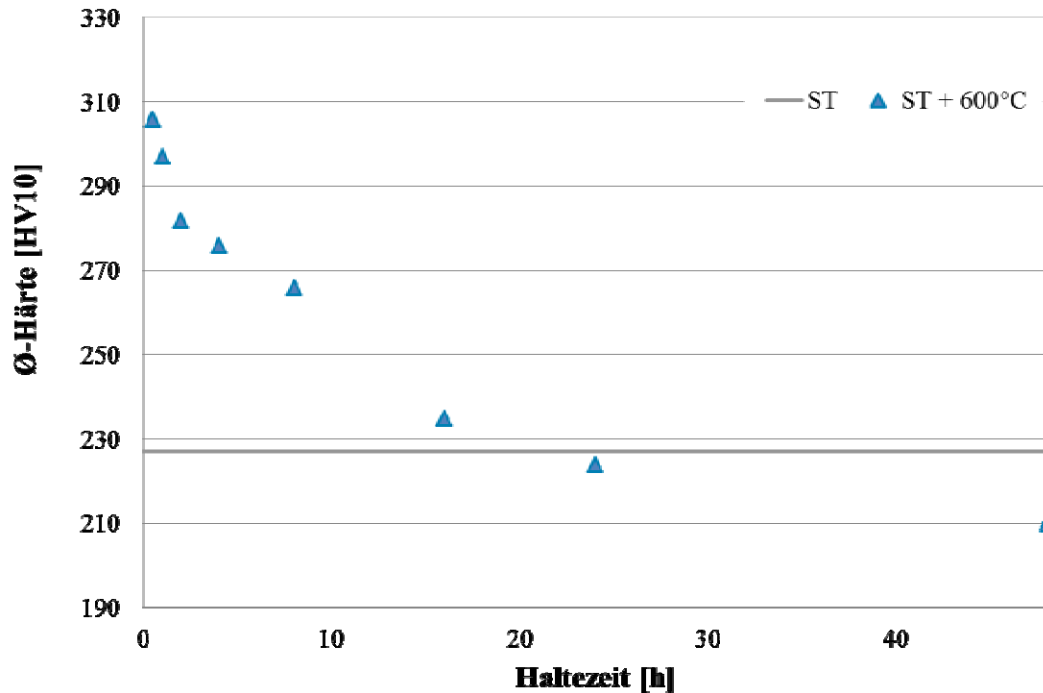


Abbildung 38: Vergleich der mittleren Härte nach Wärmebehandlungen bei 600°C.

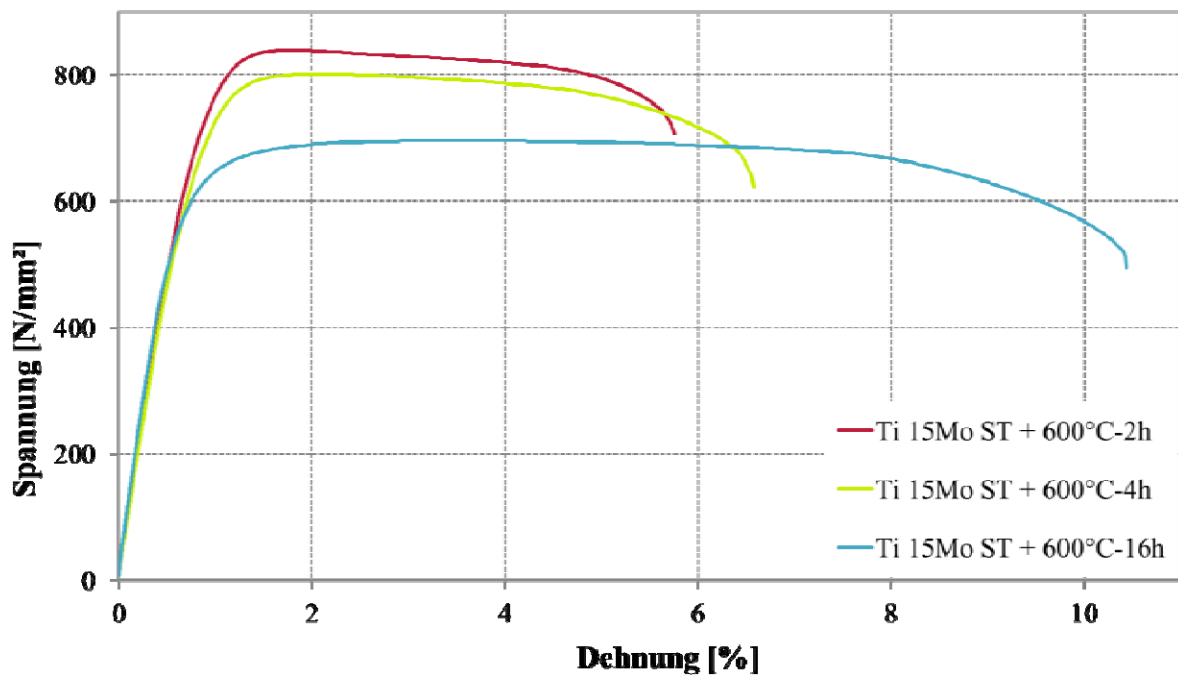


Abbildung 39: Zugkurven nach Wärmebehandlungen bei 600°C. Die Festigkeiten liegen nur knapp oberhalb des ST-Zustandes bei deutlich verringerter Bruchdehnung.

3.3.6 Wärmebehandlungen bei 700°C an der Legierung Ti 15Mo

Die zwischen 2 Stunden und 48 Stunden durchgeführten Wärmebehandlungen bei 700°C führen zur Ausscheidung einer geringen Menge an α -Phase an den Korngrenzen. Die Phasenanalysen zeigen hauptsächlich β -Peaks und nur sehr schwache α - und ω -Peaks. Die Härte liegt nur unwesentlich oberhalb der ST-Härte (siehe Abbildung 40). Nur nach 24

Stunden und 48 Stunden gibt es einen leichten Härteanstieg. Dieser könnte auf die Ausscheidung von ω -Phase zurückzuführen zu sein, die sich beim Abkühlprozess bildet.

Die Ausscheidungen führen auch im Zugversuch nur zu einer geringen Festigkeitszunahme. Im Vergleich zu den Wärmebehandlungen bei 600°C kommt es allerdings nur zu einer geringen Abnahme der Bruchdehnung (siehe Abbildung 41).

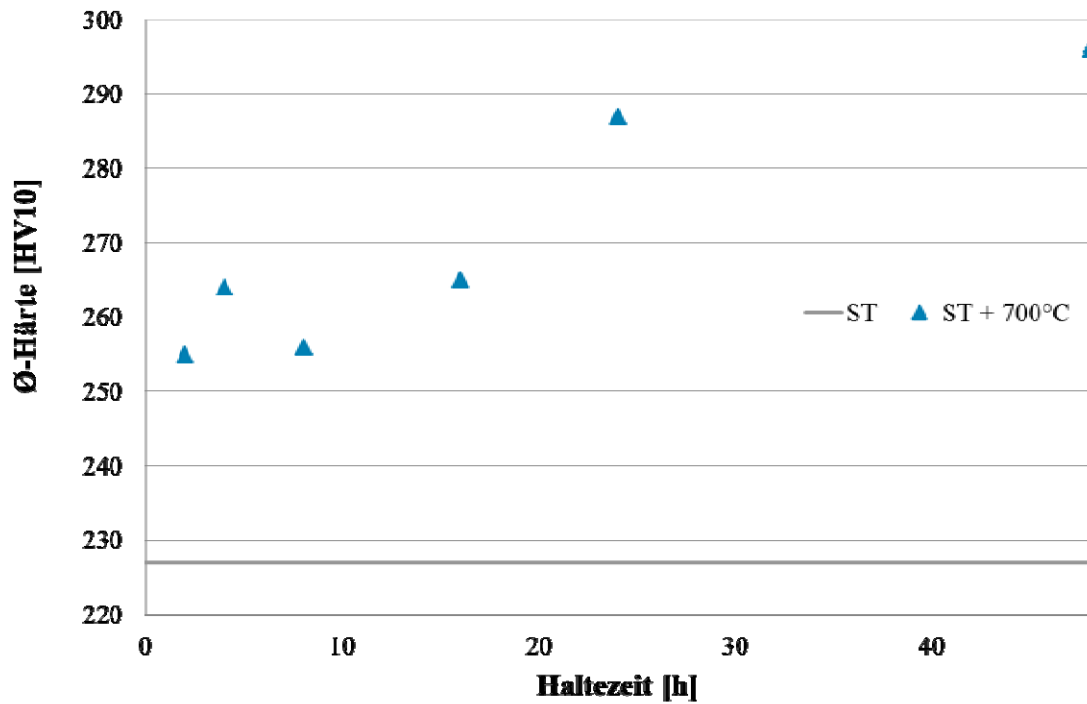


Abbildung 40: Vergleich der mittleren Härte nach Wärmebehandlungen bei 700°C.

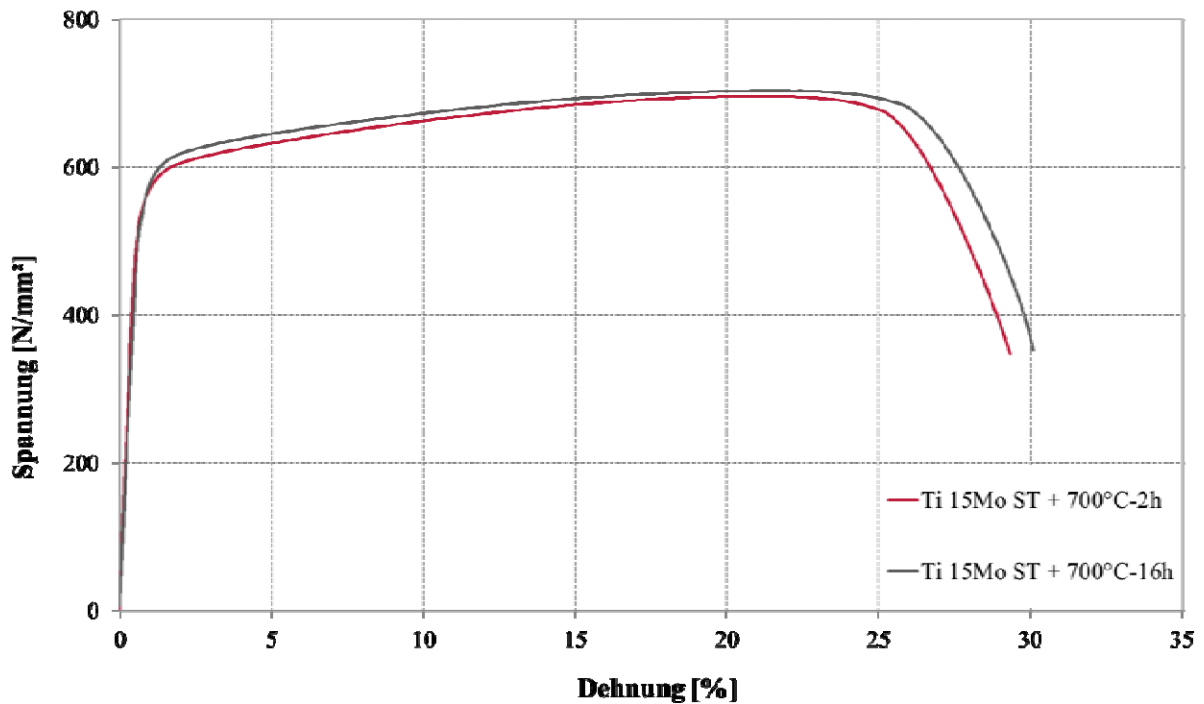


Abbildung 41: Zugkurven bei 700°C für 2 und 16 Stunden. Die Wärmebehandlung bringt im Vergleich zum ST-Zustand praktischen keinen Festigkeitsgewinn, aber eine reduzierte Bruchdehnung.

3.4 Warmzugversuch

Zusätzlich zu den im Abschnitt 3.8 erläuterten Stauchversuchen wurden Warmzugversuche an der Legierung Ti 15Mo bei Temperaturen zwischen 300°C und 800°C durchgeführt, um mechanische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen zu bestimmen. Bei der Durchführung der Warmzugversuche wurde zunächst die Bestimmung der Dehngrenze und der Zugfestigkeit geplant und die Versuche dementsprechend nach DIN durchgeführt. Dabei wird wie in Kapitel 2.6.3 beschrieben, nach der Messung der Dehngrenze die Geschwindigkeit erhöht und bis zum Ende der Messung beibehalten.

Die Festigkeit ist bei hohen Temperaturen allerdings stark von der Geschwindigkeit abhängig, da hier unter anderem Kriecheffekte auftreten. Dies führte speziell bei 600°C und 800°C zu den Knicken im vorderen Teil der Messung. Dabei würde das Material die zu der Temperatur und Geschwindigkeit gehörige Fließspannung früher erreichen, als bei höherer Geschwindigkeit. Deshalb fängt der Kurvenverlauf bereits bei einer geringeren Spannung an abzuflachen. Nach dem Erreichen der vorher eingestellten Dehnung wurde die Geschwindigkeit erhöht und das Material antwortet mit einem erhöhten Widerstand gegen die Verformung in Form einer erhöhten Festigkeit, die sich in einem weiteren „linearen“ Anstieg äußert, bis schließlich die Fließspannung erreicht wird.

Dieser Effekt ist bei den anderen Temperaturen nicht merklich aufgetreten. Dennoch wird bei allen Temperaturen darauf verzichtet, Angaben zur Dehngrenze oder zum E-Modul zu machen, sondern es wird sich auf die Zugfestigkeit bzw. die Fließspannung beschränkt (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Warmzugversuche an der Legierung Ti 15Mo

Temperatur [°C]	300	350	400	500	600	800
Festigkeit [N/mm ²]	483	499	565	670	237	53

Zu erwarten war eine Abnahme der Festigkeit bei zunehmender Temperatur. Dies scheint bei 300°C auch zunächst der Fall zu sein, da die Festigkeit mit 483 N/mm² unterhalb der Festigkeit am lösungsgeglühten Material bei Raumtemperatur liegt. Bei 350°C würde man folglich mit einer Festigkeit von unterhalb 483 N/mm² rechnen. Dies ist aber nicht der Fall. Stattdessen nimmt die Festigkeit bis einschließlich 500°C kontinuierlich zu und erreicht bei 500°C mit 670 N/mm² sogar die Festigkeit der Legierung des Raumtemperatur Zugversuches. Konkurrierend zu der Abnahme der Festigkeit mit der Zunahme der Temperatur, läuft innerhalb des Materials eine Ausscheidungshärtung ab. Die gesamte Durchführung eines Warmzugversuches, inklusive Aufheiz- und Haltezeit, fand in weniger als 2 Stunden statt. Ausgehend von den Temperaturen und den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Ergebnissen, kann für die verfestigende Wirkung nur die Ausscheidung von ω -Phase verantwortlich sein. Erst bei den Temperaturen 600°C und 800°C (hier ist die ω -Phase nicht mehr stabil) beginnt die Festigkeit deutlich abzunehmen.

Der Pfeil im Diagramm deutet an, dass die Messung bei 800°C hier gestoppt werden musste, da die Gesamtdehnung der Probe den maximalen Verfahrensweg der Maschine erreicht hatte (siehe Abbildung 44).

Die Bruchflächen der Warmzugproben wurden mit dem REM untersucht. Bei 300°C, 350°C, 400°C und 600°C liegt ein duktiler Verhalten vor, wie man es von einem bei Raumtemperatur duktilen Material bei erhöhter Temperatur erwartet (siehe Abbildung 42). Es handelt sich um einen Gleitbruch, der durch die typische Wabenstruktur gekennzeichnet ist. Mit zunehmender Temperatur wurde die Bruchfläche kleiner, die Einschnürung demzufolge größer, und auch die Waben nehmen mit steigender Temperatur zu. Bei 800°C sind außerdem gut erkennbare Sekundärwaben vorhanden.

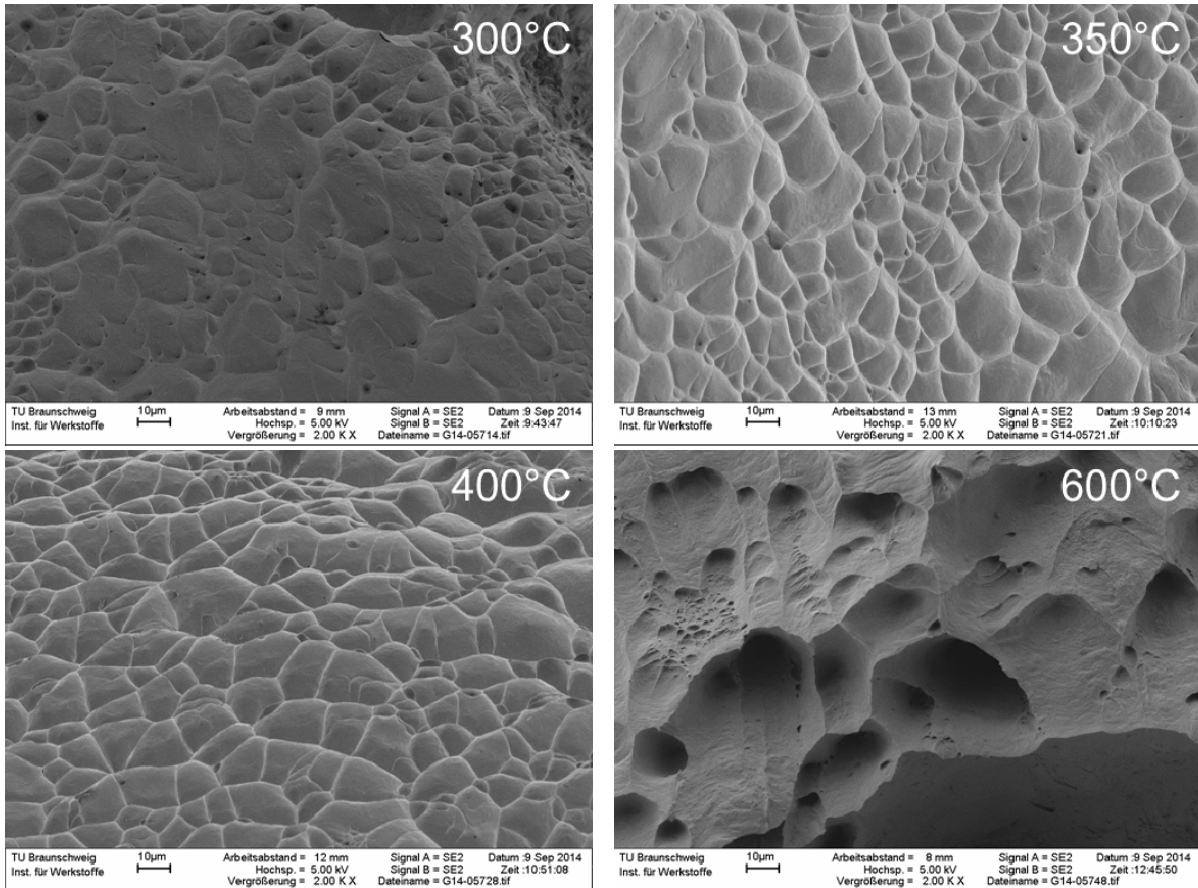


Abbildung 42: SEM-Bilder der Bruchflächen nach dem Warmzugesuch bei 300°C, 350°C, 400°C und 600°C. Duktiler Bruch gekennzeichnet durch die Wabenstruktur.

Bei 500°C liegt wie beim Raumtemperatur Zugversuch ein Mischbruch vor. Dieser besteht aus Bereichen mit Waben und aus Bereichen mit freiliegenden Korngrenzen. Die Menge an ausgeschiedener ω -Phase bewirkt auch bei den erhöhten Temperaturen eine Versprödung der Korngrenzen und damit den interkristallinen Spaltbruch (siehe Abbildung 43).

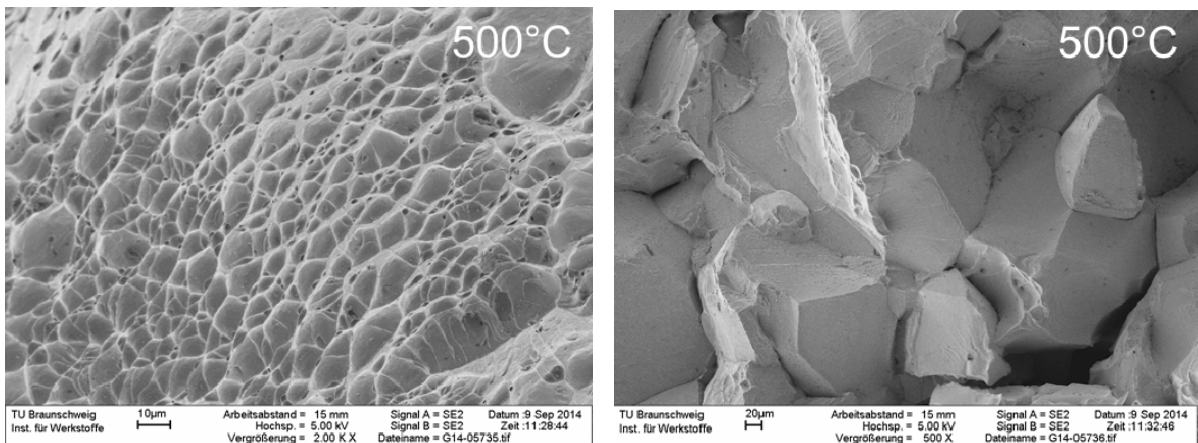


Abbildung 43: SEM-Bilder der Bruchflächen nach dem Warmzugesuch bei 500°C. Es liegt ein Mischbruch vor. Im linken Bild sieht man Waben, im rechten Bild erkennt man den Anteil an Korngrenzenbruch.

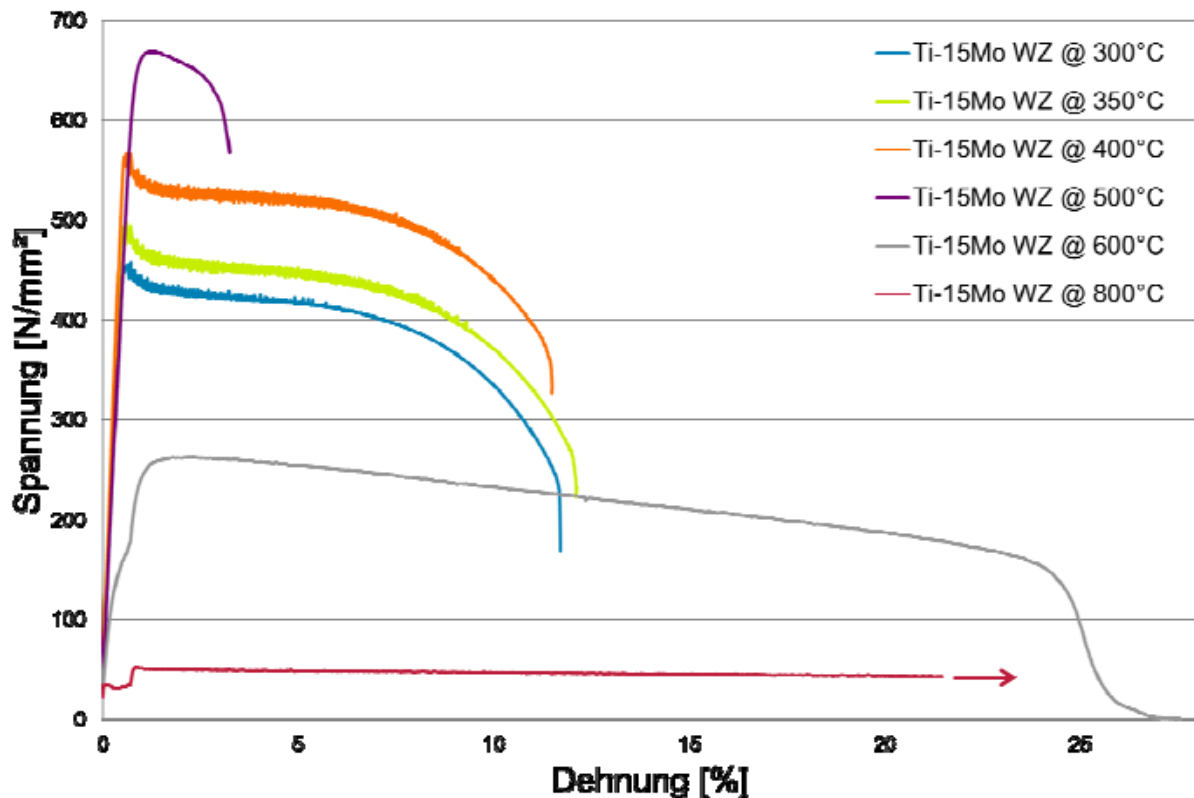


Abbildung 44: Warmzugversuche an der Legierung Ti 15Mo. Vergleich der untersuchten Temperaturen. Bei 800°C wurde der Versuch vorzeitig gestoppt, da die Gesamtlänge der Probe außerhalb des Verfahrweges der Prüfmaschine lag.

3.5 Auswertung Bohrversuche

Beim Bohren treten hohe Drücke und Temperaturen, hervorgerufen durch Reibung, auf. Beides begünstigt die Ausscheidung von ω -Phase. Die während des Prozesses auftretende Wärme und der Span können auf Grund der geometrischen Bedingungen schlechter abgeführt werden, als zum Beispiel beim Außenlängsdrehen oder Fräsen. Aus diesem Grund stellt das Bohren die wahrscheinlich größte Herausforderung bei der maschinellen Bearbeitung dar und wurde in diesem Projekt gründlich untersucht.

Die Bohrversuche fanden in zwei Etappen statt, nachdem zuvor durch die Analyse des Grundwerkstoffes eine breite Datengrundlage geschaffen worden war. In der ersten Etappe wurden 12 Bohrproben vorbereitet sowie 2 Vergleichsproben. Gebohrt wurde eine Hälfte ungekühlt und die zweite Hälfte gekühlt mit KSS. Bei der zweiten Etappe wurden die Ergebnisse der ersten Versuche dazu verwendet, die Bohrparameter anzupassen und nach Möglichkeit zu optimieren. Eine Übersicht über alle verwendeten Bohrparameter befindet sich in Tabelle 8. Die Bohrproben BP 22, BP 23 und BP 24 wurden mit Rückzug gebohrt. Dabei wurde immer nur zwei Millimeter in das Material gebohrt und der Bohrer anschließend vollständig aus dem Material zurückgezogen, damit die Späne möglichst aus der Bohrung entfernt wurden.

Tabelle 8: Übersicht der verwendeten Parameter für das Bohren

	BP	Bohrung	Geschwindigkeit	Drehzahl	Vorschub	Vorschub	Kühlung
1. Probensatz	"01"	Ø = 8mm	$v_c = 7 \text{ m/min}$	280 U/min^{-1}	$f = 0,2 \text{ mm/U}$	56 mm/min	nein
	"02"	Ø = 8mm	$v_c = 20 \text{ m/min}$	800 U/min^{-1}	$f = 0,05 \text{ mm/U}$	40 mm/min	nein
	"03"	Ø = 8mm	$v_c = 7 \text{ m/min}$	280 U/min^{-1}	$f = 0,1 \text{ mm/U}$	28 mm/min	nein
	"04"	Ø = 8mm	$v_c = 20 \text{ m/min}$	800 U/min^{-1}	$f = 0,025 \text{ mm/U}$	20 mm/min	nein
	"05"	Ø = 8mm	$v_c = 7 \text{ m/min}$	280 U/min^{-1}	$f = 0,05 \text{ mm/U}$	14 mm/min	nein
	"06"	Ø = 8mm	$v_c = 20 \text{ m/min}$	800 U/min^{-1}	$f = 0,0125 \text{ mm/U}$	10 mm/min	nein
	"07"	Ø = 8mm	$v_c = 7 \text{ m/min}$	280 U/min^{-1}	$f = 0,05 \text{ mm/U}$	14 mm/min	ja
	"08"	Ø = 8mm	$v_c = 20 \text{ m/min}$	800 U/min^{-1}	$f = 0,0125 \text{ mm/U}$	10 mm/min	ja
	"09"	Ø = 8mm	$v_c = 7 \text{ m/min}$	280 U/min^{-1}	$f = 0,1 \text{ mm/U}$	28 mm/min	ja
	"10"	Ø = 8mm	$v_c = 20 \text{ m/min}$	800 U/min^{-1}	$f = 0,025 \text{ mm/U}$	20 mm/min	ja
	"11"	Ø = 8mm	$v_c = 7 \text{ m/min}$	280 U/min^{-1}	$f = 0,2 \text{ mm/U}$	56 mm/min	ja
	"12"	Ø = 8mm	$v_c = 20 \text{ m/min}$	800 U/min^{-1}	$f = 0,05 \text{ mm/U}$	40 mm/min	ja
2. Probensatz	"13"	Ø = 8mm	$v_c = 10 \text{ m/min}$	400 U/min^{-1}	$f = 0,05 \text{ mm/U}$	20 mm/min	ja
	"14"	Ø = 8mm	$v_c = 10 \text{ m/min}$	400 U/min^{-1}	$f = 0,1 \text{ mm/U}$	40 mm/min	ja
	"15"	Ø = 8mm	$v_c = 10 \text{ m/min}$	400 U/min^{-1}	$f = 0,15 \text{ mm/U}$	60 mm/min	ja
	"16"	Ø = 8mm	$v_c = 10 \text{ m/min}$	400 U/min^{-1}	$f = 0,125 \text{ mm/U}$	50 mm/min	ja
	"17"	Ø = 8mm	$v_c = 13 \text{ m/min}$	520 U/min^{-1}	$f = 0,05 \text{ mm/U}$	26 mm/min	ja
	"18"	Ø = 8mm	$v_c = 13 \text{ m/min}$	520 U/min^{-1}	$f = 0,1 \text{ mm/U}$	52 mm/min	ja
	"19"	Ø = 8mm	$v_c = 13 \text{ m/min}$	520 U/min^{-1}	$f = 0,15 \text{ mm/U}$	78 mm/min	ja
	"20"	Ø = 8mm	$v_c = 13 \text{ m/min}$	520 U/min^{-1}	$f = 0,125 \text{ mm/U}$	65 mm/min	ja
	"21"	Ø = 8mm	$v_c = 7 \text{ m/min}$	280 U/min^{-1}	$f = 0,15 \text{ mm/U}$	42 mm/min	ja
	"22"	Ø = 8mm	$v_c = 7 \text{ m/min}$	280 U/min^{-1}	$f = 0,1 \text{ mm/U}$	28 mm/min	ja
	"23"	Ø = 8mm	$v_c = 10 \text{ m/min}$	400 U/min^{-1}	$f = 0,1 \text{ mm/U}$	40 mm/min	ja
	"24"	Ø = 8mm	$v_c = 13 \text{ m/min}$	520 U/min^{-1}	$f = 0,1 \text{ mm/U}$	52 mm/min	ja

Vor den Bohrversuchen wurden die Vergleichsproben präpariert und untersucht, eine direkt nach der Fertigung, die zweite nach einer ST-Behandlung. Ohne die Wärmebehandlung erkennt man, dass durch die Fertigung eine große Menge an Verformung in das Material eingebracht wurde. Praktisch die gesamte Oberfläche zeigt Zwillinge (siehe Abbildung 45). Im ST-Zustand sind praktische alle inneren Spannungen relaxiert und auf der Oberfläche sind keine Zwillinge mehr sichtbar. Die Härte liegt mit 278 HV10 für den ST-Zustand relativ hoch. Die leicht erhöhte Härte ist auf das größere Materialvolumen der Proben zurückzuführen. Darin wird die Wärme trotz des Abschreckens länger gespeichert und dies kann ausreichen, um eine geringe Menge an ω -Phase auszuscheiden, die der Wärmebehandlung bei 250°C für 5 Minuten entspricht. Die Phasenanalyse zeigt, dass das Material aus β -Phase und nanokristalliner ω -Phase besteht.



Abbildung 45: Lichtmikroskopische Aufnahme an der Bohrprobe BP Ref (ohne ST). Auf der gesamten Oberfläche sind Zwillinge sichtbar.

Nach der Durchführung der Bohrversuche wurden die einzelnen Bohrproben zunächst grob von den Überresten des KSS gereinigt und makroskopisch beurteilt. Anschließend wurden die Thermoelemente abgetrennt und die beiden Hälften auseinander geschraubt. Die Bohrproben wurden mit Ethanol gereinigt und von den Bohrflächen wurden makroskopische Aufnahmen gemacht. Eine Hälfte der Bohrproben ging wie bereits erwähnt für Untersuchungen an die DECHEMA und die zweite Hälfte wurde am Institut für Werkstoffe untersucht.

Nach eingehender Betrachtung wurden 6 verschiedene Kriterien festgelegt, an Hand derer die Qualität der Bohrung beurteilt wurde. Diese Kriterien werden im Folgenden ausführlich vorgestellt, bevor dann die Ergebnisse zu den einzelnen Kriterien präsentiert werden und schließlich die optimierten Parameter dargelegt werden.

Das erste Kriterium ist die während der Bohrung aufgezeichnete Temperatur. Beim Bohren ohne KSS erreichte die gemessene Temperatur an Messstelle 1, also in einem Abstand von ungefähr 2 mm zur Bohrungsfläche, bis zu 500°C und dies über einen Zeitraum von mehreren Sekunden. Für ungefähr eine Minute liegt die Temperatur oberhalb von 300°C (siehe Abbildung 46). Diese Temperaturbereiche und kurzen Zeiten reichen, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, aus, dass sich nicht unerhebliche Mengen an ω -Phase ausscheiden können. Aus diesem Grund ist es unerlässlich, dass für eine kontinuierliche, ausreichende Zufuhr an KSS gesorgt wird.

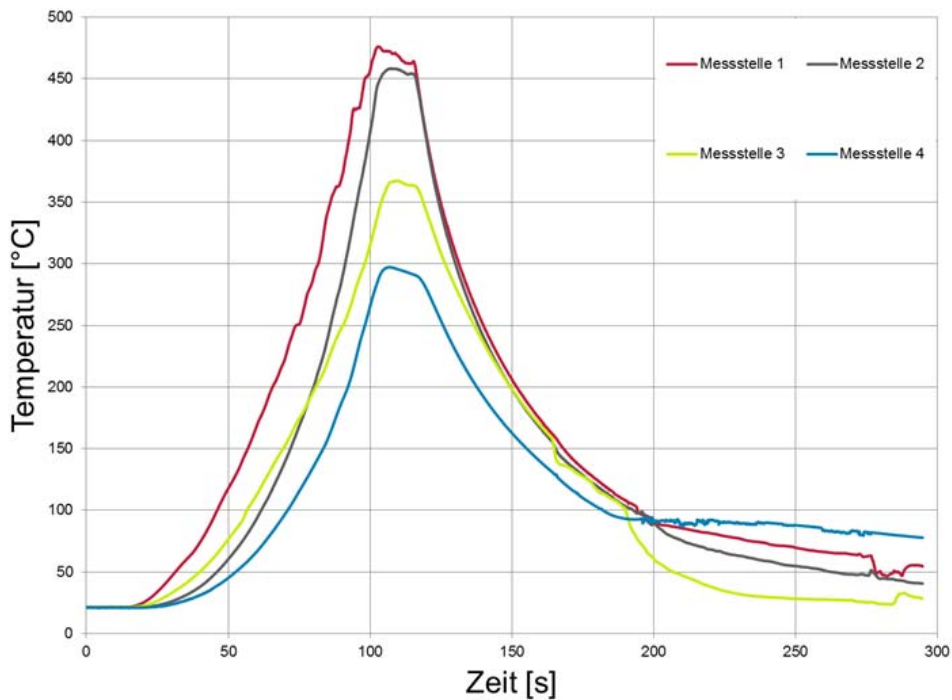


Abbildung 46: Temperaturmessung beim Bohren ohne Kühlung.

Bei den gekühlten Bohrversuchen ist die Temperatur unterhalb von 100°C geblieben (siehe Abbildung 47). Nur im Einzelfall lag die Temperatur höher, da der Span nicht abgeführt werden konnte und durch zusätzliche Reibung für einen Anstieg der Temperatur gesorgt hat. Bei den 100°C kann man davon ausgehen, dass sich innerhalb der für eine Bohrung benötigten Zeit keine weiteren Phasen ausscheiden. Allerdings muss man dabei beachten, dass diese Temperatur nicht direkt an der Bohrung aufgenommen wurde, sondern im Abstand von ungefähr 2 mm. Grundsätzlich dürfte die Temperatur innerhalb dieser zwei Millimeter bis hin zum Rand also noch zunehmen.

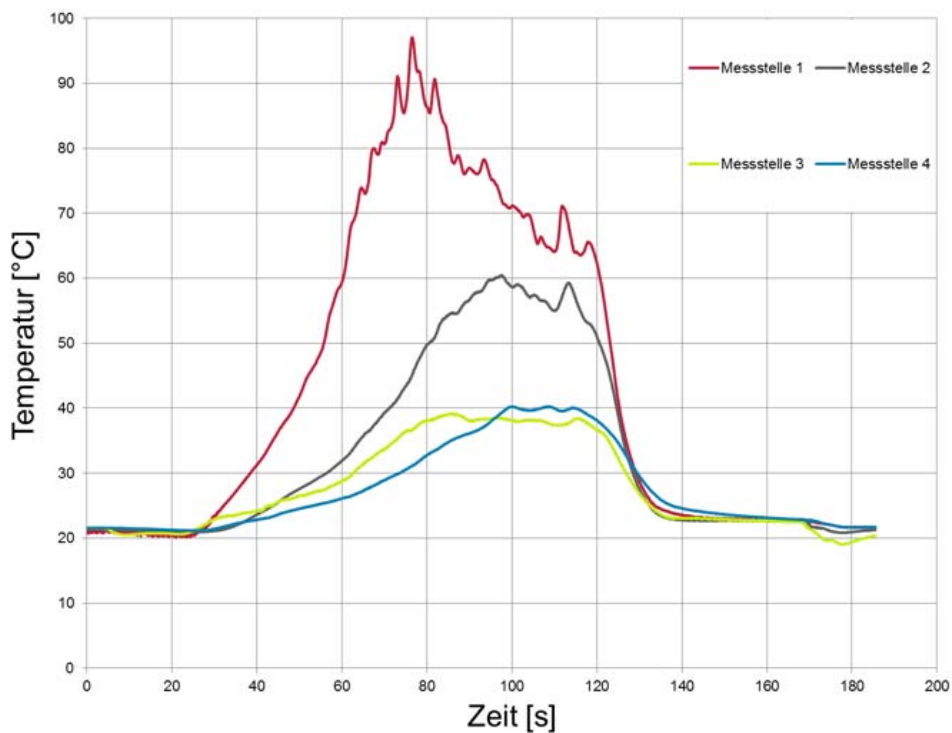


Abbildung 47: Temperaturmessung beim Bohren mit Kühlung. Die maximal gemessene Temperatur bleibt unter 100°C.

Die durchs Bohren entstandenen Flächen wurden mit dem LSM untersucht und die Rauigkeiten gemessen. In Abschnitten von höherer Qualität, sind auf der Oberfläche die einzelnen Riefen des Bohrers erkennbar. In den schlechteren Bereichen bzw. bei den schlechteren Bohrparametern kommt es dagegen vermehrt zu kleineren Ausbrüchen aus der Oberfläche oder wie bereits erwähnt, zu Verschweißungen zwischen abgetragenem Material und der Bohrungsfläche. Die Rauigkeit der Bohrfläche variiert von $R_z = 180 \mu\text{m}$ in den besseren Abschnitten (hauptsächlich Bohrriefen sichtbar) bis $R_z = 320 \mu\text{m}$ in den Bereichen mit Ausbrüchen und Verschweißungen bzw. $R_z = 460 \mu\text{m}$ bei den ungekühlten Bohrproben (siehe Abbildung 48 und Abbildung 49).

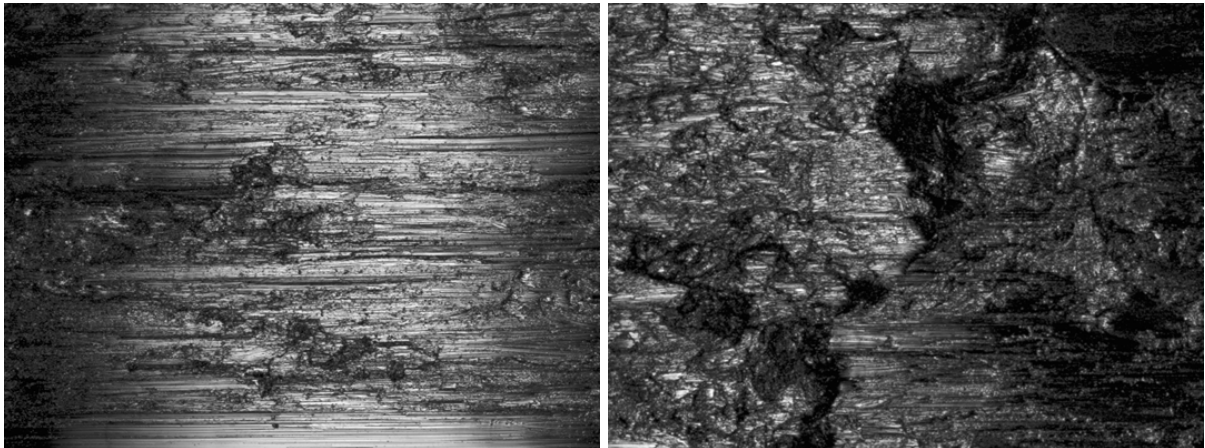


Abbildung 48: LSM-Aufnahme von der Bohrungsfläche. Im linken Bild sind die einzelnen Bohrriefen erkennbar. Die Rauigkeit ist in diesen Bereichen am geringsten. Im rechten Bild sind die einzelnen Riefen kaum sichtbar. Stattdessen sind Ausbrüche bzw. Verschweißungen des abgetragenen Materials mit der Bohrungswand sichtbar.

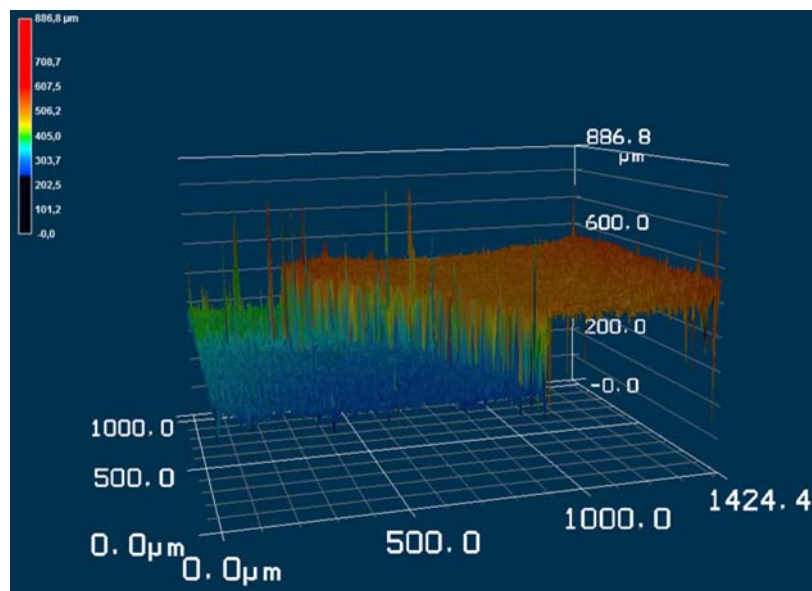


Abbildung 49: 3-dimensionale Darstellung einer LSM-Messung. Erkennbar ist der Absatz auf einer Bohrfläche, der durch die Verschweißung von Material auf der Oberfläche zustande kommt.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass bereits kleine Mengen an zusätzlich ausgeschiedener ω -Phase zu einem messbaren Anstieg der Härte führen. Aus diesem Grund wurden an den präparierten Bohrproben die Härte gemessen. Da mit der Methode nach HV10 keine Unterschiede in der Härte gefunden wurden, wurde beschlossen, die Last bei der Prüfung zu verringern und mit HV0,3 zu messen. Durch die geringere Last, sind die Eindrücke wesentlich kleiner und reagieren empfindlicher auf Unterschiede im

Gefüge. Außerdem konnte so wesentlich dichter am Rand gemessen werden. Da keine Vergleichswerte für HV0,3 vorlagen, wurden zunächst Eindrücke ininigem Abstand zu den HV10 Eindrücken gesetzt und dann der Vergleich mit diesen Werten gezogen (siehe Abbildung 50, links). Auch die Referenzproben wurden nachdrücklich mit HV0,3 gemessen. Im ST-Zustand beträgt die mittlere Härte 383 HV0,3.

Bei den Bohrproben wurden in unmittelbarer Nähe zur Bohrungswand 5 Eindrücke auf einer Diagonalen gesetzt, so dass ein Eindruck direkt an der Kante lag und der letzte Eindruck maximal 500 µm von der Kante entfernt war (siehe Abbildung 50, rechts). Es wurden der Unterschied zwischen dem Anfangspunkt und dem Endpunkt sowie die mittlere Härte ausgewertet. Dies wurde bei jeder Bohrprobe am oberen und unteren Teil durchgeführt.

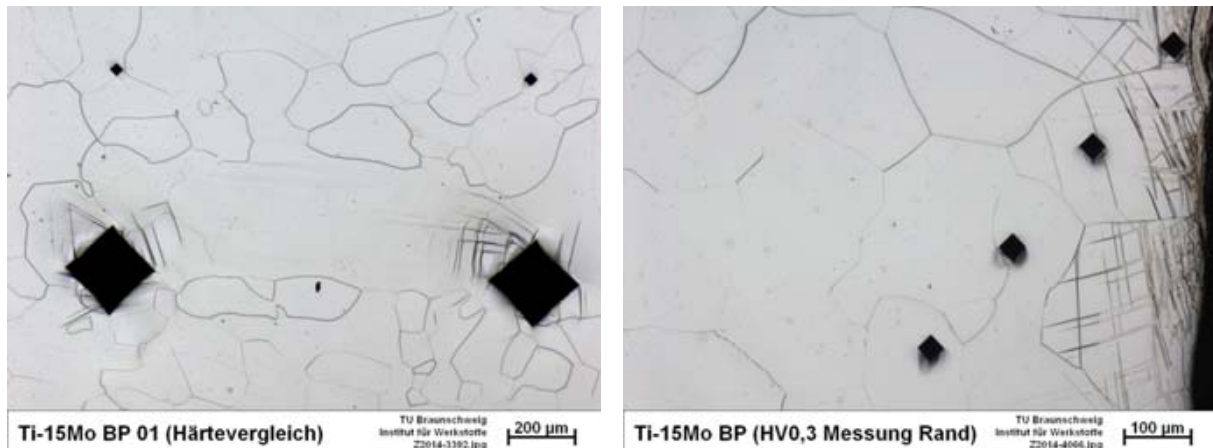


Abbildung 50: Darstellung der Vergleichsmessung HV10 – HV0,3 (linkes Bild) und der Positionierung der Eindrücke bei der Messung an der Bohrungskante (rechtes Bild).

Das vierte Kriterium kam nur bei den ersten 12 Bohrproben, also der ersten Serie, zum Einsatz, da zum späteren Zeitpunkt keine Messzeit am DESY zur Verfügung stand. Bei dem Kriterium handelt es sich um die Phasenanalyse der gebohrten Proben. Dabei wurde ausgehend von der Bohrungsfläche das Material in mehreren Schritten bis zum unteren Ende der Bohrprobe durchstrahlt und die einzelnen Beugungsspektren ausgewertet. Große Unterschiede waren nicht feststellbar, auch nicht zwischen den gekühlten und ungekühlten Proben. Wie im ST-Zustand besteht das Material aus β -Phase und Anteilen an nano-kristallin ausgeschiedener ω -Phase. An der ST-Referenzprobe, der Probe BP 11 (gekühlt) und der Probe BP 06 (ungekühlt) wurden Rietveld Analysen durchgeführt, um die Anteile an ω -Phase zu bestimmen.

Für die ST-Referenzprobe ist eine quantitative Analyse nicht möglich. Die Anteile lassen sich auf Grund der breiten ω -Peaks mit ihrer geringen Ausprägung nur ungenügend festlegen. Festzuhalten ist aber, dass der Anteil am geringsten war. Auch bei den anderen beiden Proben sind die Werte mit Vorsicht zu betrachten, da nano-kristalline Ausscheidungen eine hohe Ungenauigkeit bei der Analyse bedingen. Es ist aber eine klare Tendenz erkennbar. So liegt der Anteil an ω -Phase bei der Probe BP 11 (gekühlt) bei allen Messpunkten ungefähr bei 14%. Am meisten ω -Phase hat sich bei BP 06 (ungekühlt) gebildet. Direkt an der Bohrungswand liegt der Anteil bei ungefähr 26%. Die Menge an ω -Phase nimmt dann zum unteren Ende hin ab und liegt hier bei ungefähr 9%.

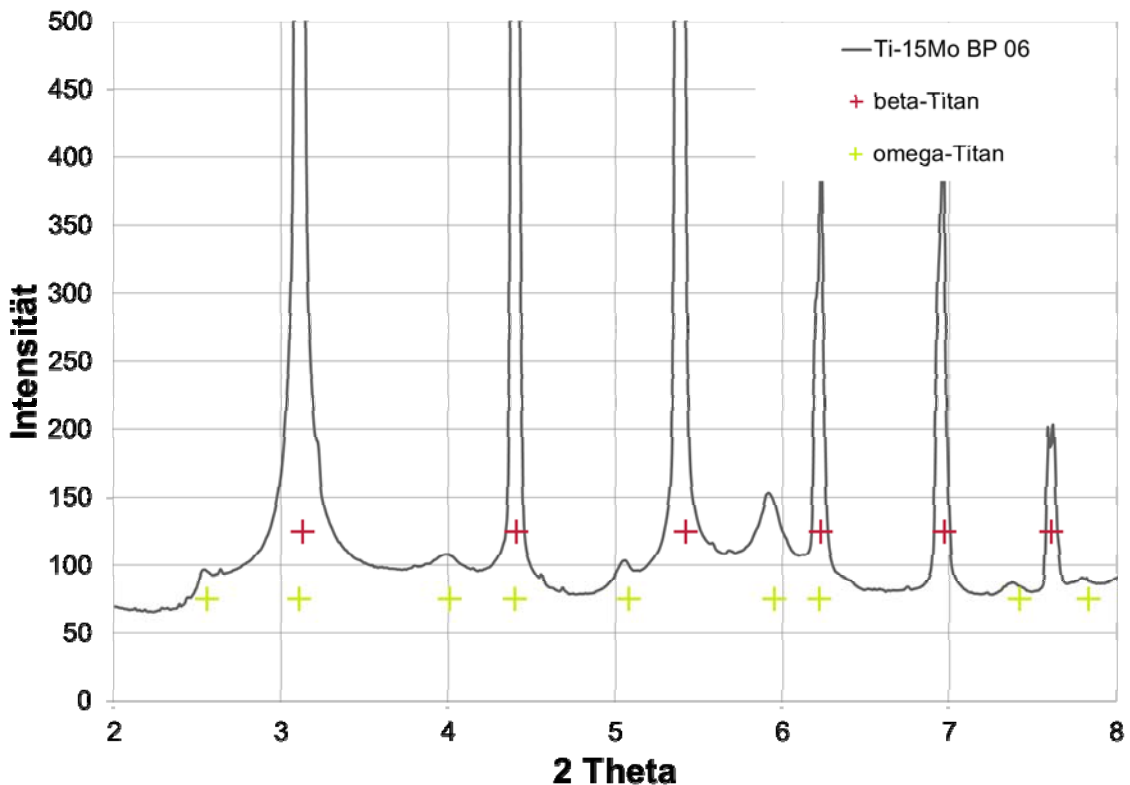


Abbildung 51: Phasenanalyse an der Bohrprobe BP 06 (ungekühlt). Die ω -Peaks sind deutlich sichtbar.

Vor der Präparation wurden die Bohrproben elektronenmikroskopisch untersucht. Es wurden die Bohrflächen betrachtet und die Kante der Bohrung hin zum Vollmaterial. Dabei lässt sich feststellen, dass der Bereich an der Kante unterschiedlich stark verformt wurde. Je nach Bohrparameter geht der sichtbar beeinflusste Bereich $40\ \mu\text{m}$ bis $360\ \mu\text{m}$ in das Material hinein (siehe Abbildung 52). Außerdem lassen sich bis zu 3 unterschiedliche Zonen ausmachen. Direkt im Anschluss an die Bohrungswand kommt ein Bereich, der aus aufgestautem oder wieder verschweißtem Material besteht. Danach gibt es einen Bereich, in dem das Material teilweise von Rest getrennt ist und sich Risse gebildet haben. Im Anschluss daran kommt der dritte Bereich, der durch Verformung sichtbar beeinflusst wurde. Dieser geht in das Vollmaterial über. Diese drei Bereiche wurden zunächst einzeln ausgemessen. Für die Auswertung wurden die einzelnen Bereiche dann addiert und aus allen Messungen ein Mittelwert berechnet, der zum Vergleich herangezogen wurde.

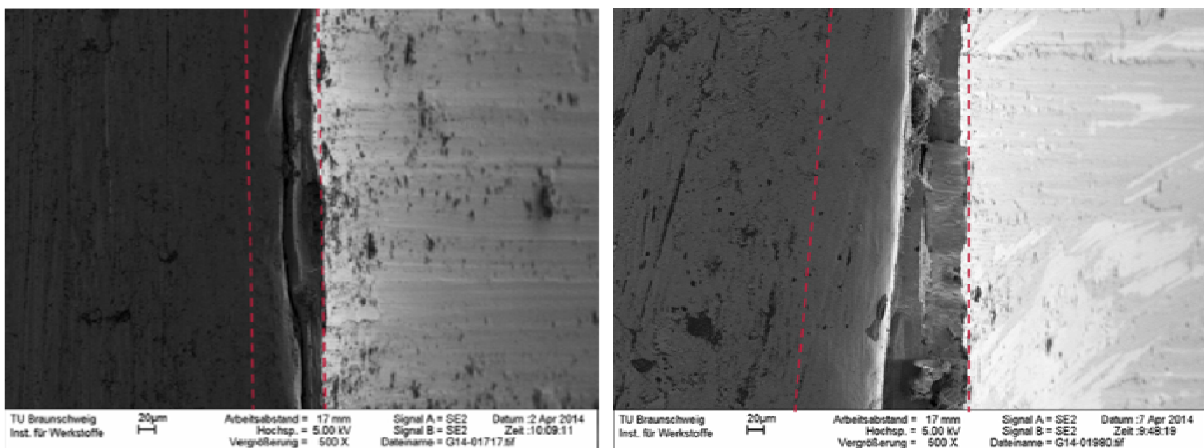


Abbildung 52: SEM-Bilder der Bohrproben. Die Bohrungsfläche findet sich in der rechten Hälfte der Bilder. Markiert sind die Bereiche, in denen Verformungen sichtbar sind.

Ähnlich zu den Untersuchungen im REM wurden an den präparierten Bohrproben die Randbereiche ausgemessen. Hier wurde als beeinflusster Bereich die Tiefe festgelegt, bis in die sich Zwillinge durch das Bohren gebildet haben. Auch hier wurde ein Mittelwert der „Schädigung“ durch die Zwillinge berechnet.

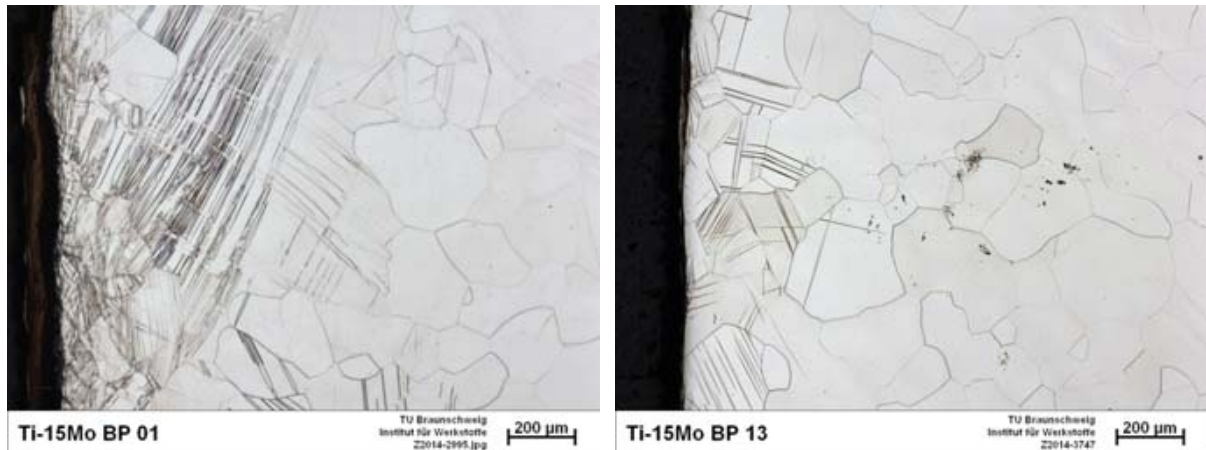


Abbildung 53: Lichtmikroskopische Aufnahmen von zwei Bohrproben. Die Bohrungsfläche befindet sich in der linken Hälfte der Bilder. Deutlich erkennbar sind die unterschiedlich großen Anteile an Zwillingen auf der Oberfläche.

Die Ergebnisse der Bohrversuche wurden in Tabelle 9 zusammengetragen und für eine schnellere Übersicht wurden die einzelnen Werte farblich skaliert dargestellt. Grün stellt dabei die besseren Ergebnisse dar, rot die schlechteren. Grau hinterlegte Felder gingen entweder nicht in die Auswertung mit ein oder wurden unter anderen Bedingungen gewonnen, so dass ein direkter Vergleich nicht möglich war.

Insgesamt lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Parametern erkennen, so dass auf Grund der Ergebnisse Empfehlungen für das Bohren der Legierung Ti 15Mo gegeben werden können.

Gute Ergebnisse wurden bei den Bohrproben BP 07, BP 09, BP 11, BP 13, BP 17 und BP 20 erzielt. Das heißt, speziell der Vorschub von 0,05 mm/U brachte bei Geschwindigkeiten von 7 m/min, 10 m/min und 13 m/min gute Resultate. Der Hersteller des Bohrers empfiehlt eine Schnittgeschwindigkeit von 11 m/min und den Vorschub von 0,1 mm/U für sein Produkt.

Bei ausreichender Kühlung kann die Ausscheidung von ω -Phase während des Bohrprozesses weitestgehend unterdrückt werden. Aufhärtungen am Randbereich der Bohrungen waren nicht messbar. Allerdings gibt es bei allen Proben einen thermo-mechanisch beeinflussten Bereich, der mindestens 500 μm tief in das Material reicht (Bereich bis in den Zwillinge gefunden wurden). Die Bohrversuche mit Rückzug brachten keine signifikant besseren Ergebnisse im Vergleich zum direkten durchbohren der Proben.

Eine mögliche Empfehlung für bessere Bohrergebnisse wäre, den gewünschten Bohrungsdurchmesser in mehreren Schritten einzustellen, also erst vorzubohren, dann die Bohrung aufzubohren und im letzten Schritt die Bohrung zu honen. Dadurch hat man insbesondere im zweiten und dritten Schritt weniger Materialabtrag. Die Späne sollten dadurch leichter abtransportiert werden können, wodurch es zu weniger Verschweißungen zwischen dem abgetragenen Material und der Bohrungswand kommt. Dies kombiniert mit dem Rückzug des Bohrers und der Verwendung von innenhochdruckgekühlten Werkzeugen sollte zu besseren Ergebnissen führen.

Tabelle 9: Auswertung der Bohrversuche

Probe	Thermisch beeinflusste Zone		LSM-Messung R _z [µm]	Temperatur [°C]	Härte [HV10]
	REM [µm]	LiMi [µm]			
"01"	216	fehlt	257	188	337
"02"	364	fehlt	383	329	346
"03"	202	fehlt	248	300	342
"04"	261	fehlt	298	320	362
"05"	134	fehlt	332	209	343
"06"	252	fehlt	456	476	373
"07"	50	539	255	88	343
"08"	86	495	302	97	365
"09"	43	506	241	86	392
"10"	103	627	312	256	363
"11"	83	558	228	69	350
"12"	300	809	320	181	366
"13"	76	499	181	70	345
"14"	80	568	232	65	321
"15"	127	689	242	74	341
"16"	146	616	208	56	331
"17"	122	532	184	75	358
"18"	85	575	232	72	342
"19"	136	835	180	68	360
"20"	141	454	217	85	343
"21"	182	924	188	57	353
"22"	81	507	196	45	375
"23"	102	703	201	58	349
"24"	86	605	223	50	348

3.6 Auswertung Fräsversuche

Das Fräsen stellt auf Grund seiner offeneren Geometrie ein wesentlich unkritischeres Zerspanverfahren dar. Der Hersteller der verwendeten Fräser empfiehlt die Verwendung einer Schnittgeschwindigkeit von 22 m/min und einen Vorschub je Zahn von 0,039 mm/U. Eine Schnitttiefe wurde nicht vorgegeben. Für die Versuche wurde daher die Schnitttiefe zwischen einem und vier Millimeter variiert, die Geschwindigkeit jeweils um ± 5 m/min und für den Vorschub wurden zusätzlich die im Bohrversuch erarbeiteten 0,05 mm/U verwendet. Eine Übersicht über alle Parameter befindet sich in Tabelle 10.

Tabelle 10: Übersicht der verwendeten Parameter beim Fräsen

Probe	Fräser	Schnitttiefe	Geschwindigkeit	Drehzahl	Vorschub	Vorschub
1.1	Ø = 8mm	$a_p = 1$	$v_c = 22$ m/min	875 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	102 mm/min
1.2	Ø = 8mm	$a_p = 1$	$v_c = 17$ m/min	675 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	79 mm/min
1.3	Ø = 8mm	$a_p = 1$	$v_c = 27$ m/min	1075 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	126 mm/min
1.4	Ø = 8mm	$a_p = 1$	$v_c = 22$ m/min	875 U/min ⁻¹	$f_z = 0,05$ mm/U	131 mm/min
2.1	Ø = 8mm	$a_p = 2$	$v_c = 22$ m/min	875 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	102 mm/min
2.2	Ø = 8mm	$a_p = 2$	$v_c = 17$ m/min	675 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	79 mm/min
2.3	Ø = 8mm	$a_p = 2$	$v_c = 27$ m/min	1075 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	126 mm/min
2.4	Ø = 8mm	$a_p = 2$	$v_c = 22$ m/min	875 U/min ⁻¹	$f_z = 0,05$ mm/U	131 mm/min
3.1	Ø = 8mm	$a_p = 3$	$v_c = 22$ m/min	875 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	102 mm/min
3.2	Ø = 8mm	$a_p = 3$	$v_c = 17$ m/min	675 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	79 mm/min
3.3	Ø = 8mm	$a_p = 3$	$v_c = 27$ m/min	1075 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	126 mm/min
3.4	Ø = 8mm	$a_p = 3$	$v_c = 22$ m/min	875 U/min ⁻¹	$f_z = 0,05$ mm/U	131 mm/min
4.1	Ø = 8mm	$a_p = 4$	$v_c = 22$ m/min	875 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	102 mm/min
4.2	Ø = 8mm	$a_p = 4$	$v_c = 17$ m/min	675 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	79 mm/min
4.3	Ø = 8mm	$a_p = 4$	$v_c = 27$ m/min	1075 U/min ⁻¹	$f_z = 0,039$ mm/U	126 mm/min
4.4	Ø = 8mm	$a_p = 4$	$v_c = 22$ m/min	875 U/min ⁻¹	$f_z = 0,05$ mm/U	131 mm/min

Die Kriterien zur Beurteilung der Fräsversuche unterscheiden sich geringfügig vom Bohren. Es wurden die Temperaturen beim Fräsen aufgezeichnet und ausgewertet. Außerdem wurde der thermisch beeinflusste Bereich im REM und lichtmikroskopisch untersucht. Hierbei brachten die REM-Untersuchungen keinen Informationsgewinn, da keine Einflussbereiche gefunden wurden. Auf die Messung der Härte wurde verzichtet, da auf Grund der gesammelten Erfahrungen aus den Bohrversuchen keine messbaren Unterschiede zu erwarten waren. Des Weiteren konnten keine Phasenanalysen durchgeführt werden, da keine Messzeit zur Verfügung stand.

Da die Zufuhr von KSS beim Fräsen wesentlich direkter erfolgen kann als beim Bohren, sind auch die absoluten Temperaturzunahmen deutlich geringer und liegen nur bei wenigen Grad (siehe Abbildung 54). Selbst bei der Probe FP 4.4 stieg die Temperatur maximal nur auf 67°C, obwohl bei diesem Versuch der Fräser gebrochen ist. Eine Ausscheidung von ω -Phase in erheblichem Maße ist daher nicht zu erwarten.

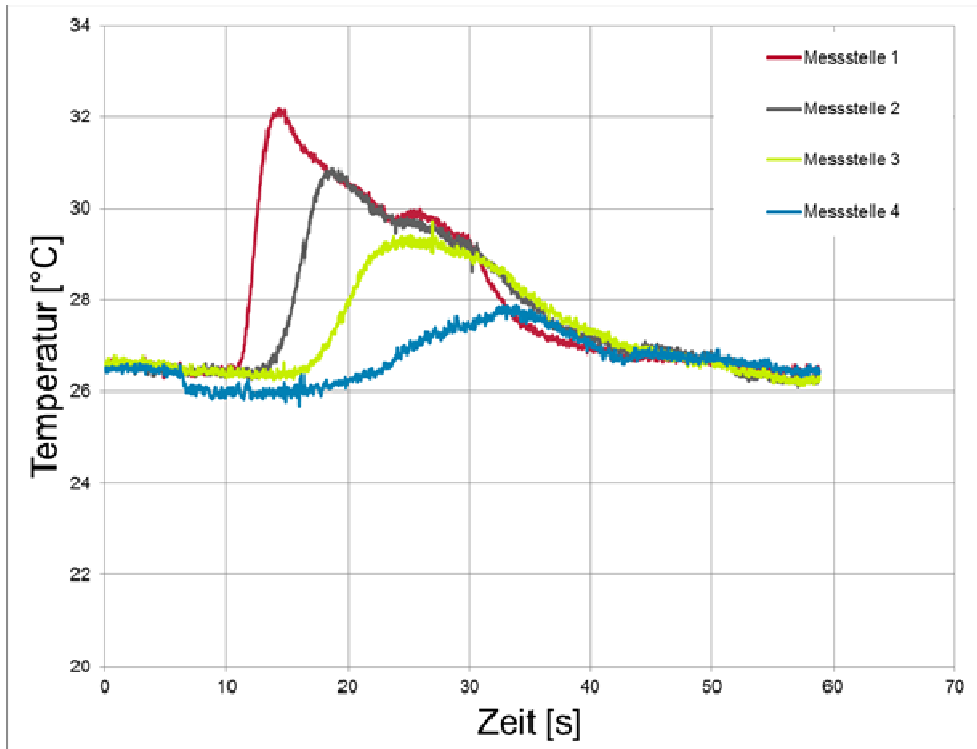


Abbildung 54: Temperaturmessung beim Fräsen der Titanlegierung Ti 15Mo (FP 3.2).

Bei den kleinen Proben wurde die Seite der gefrästen Nut präpariert. Auch hier wurde der thermo-mechanisch beeinflusste Bereich untersucht. Die Zwillingsbildung geht nicht so weit ins Material wie bei den Bohrversuchen, die Zwillinge sind aber rund um die gefräste Nut bis in eine Tiefe von mindestens 60 μm zu finden (siehe Abbildung 55).

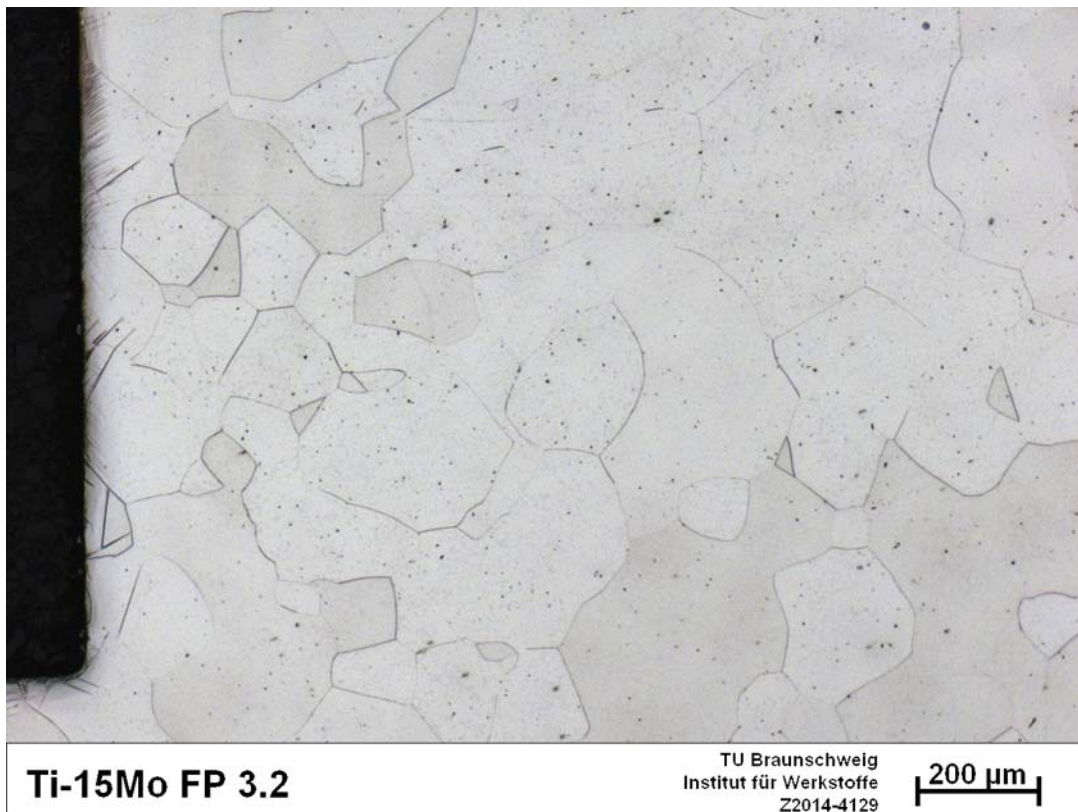


Abbildung 55: Lichtmikroskopische Aufnahme der gefrästen Nut in der Seitenansicht.

Die Ergebnisse in Tabelle 11 sind ebenfalls farblich skaliert dargestellt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Parametern sind gering, praktisch alle führen zu guten Ergebnissen. Die Schnitttiefe sollte unterhalb von 2 mm liegen. Eine Schnitttiefe von 3 mm beansprucht bereits das Werkzeug und die Maschine stark und eine Schnitttiefe von 4 mm führte in einem Versuch zum Bruch des Fräasers. Eine Nachbearbeitung muss bei allen Parametern durchgeführt werden.

Tabelle 11: Auswertung der Fräsversuche

Probe	Thermisch		
	beeinflusste Zone [μm]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	LSM-Messung R_z [μm]
1.1	76	29	129
1.2	211	30	151
1.3	80	29	99
1.4	215	28	114
2.1	91	30	113
2.2	73	30	126
2.3	59	30	125
2.4	64	30	117
3.1	86	28	114
3.2	87	31	149
3.3	78	32	203
3.4	88	32	136
4.1	81	35	123
4.2	104	33	158
4.3	133	33	119
4.4*	fehlt	67	140

3.7 Dauerschwingversuche an ω -gehärteten Proben

Bei den Bohrversuchen wurden die Temperaturen in unterschiedlichen Tiefen aufgezeichnet und ausgewertet. Der kleinste Abstand zur Bohrungswand betrug ungefähr 2 mm und selbst bei den gekühlten Bohrungen waren hier noch leichte Temperaturanstiege von ungefähr 50°C zu verzeichnen. Daher ist es durchaus möglich, dass es innerhalb dieser 2 mm Bereiche gibt, in denen die Temperatur für einige Minuten Temperaturen zwischen 200°C und 400°C erreichen. Die Auswirkungen von Wärmebehandlungen bei 250°C , 300°C und 350°C für 5 Minuten auf die mechanischen Eigenschaften im Zugversuch wurde bereits dargelegt. In diesem Kapitel soll die festigkeitssteigernde Wirkung der ω -Phase in Bezug auf die Dauerfestigkeit untersucht werden. Dazu wurden Dauerschwingproben bei diesen Temperaturen wärmebehandelt und bei verschiedenen Laststufen getestet. Die graphische Auswertung findet sich in Abbildung 56.

Wie bei den AR- und ST-Versuchen wurden auch hier die einzelnen Laststufen dadurch festgelegt, dass aus den gemessenen Zugfestigkeiten zunächst Dauerfestigkeiten abgeschätzt wurden und in Orientierung an diese schließlich die Laststufen. Für die Abschätzung wurde jeweils der minimal ermittelte Wert für die Zugfestigkeit verwendet. In Tabelle 12 sind für die einzelnen Versuche die abgeschätzten Dauerfestigkeiten angegeben und der Bereich der Laststufen, bei denen Durchläufer aufgetreten sind.

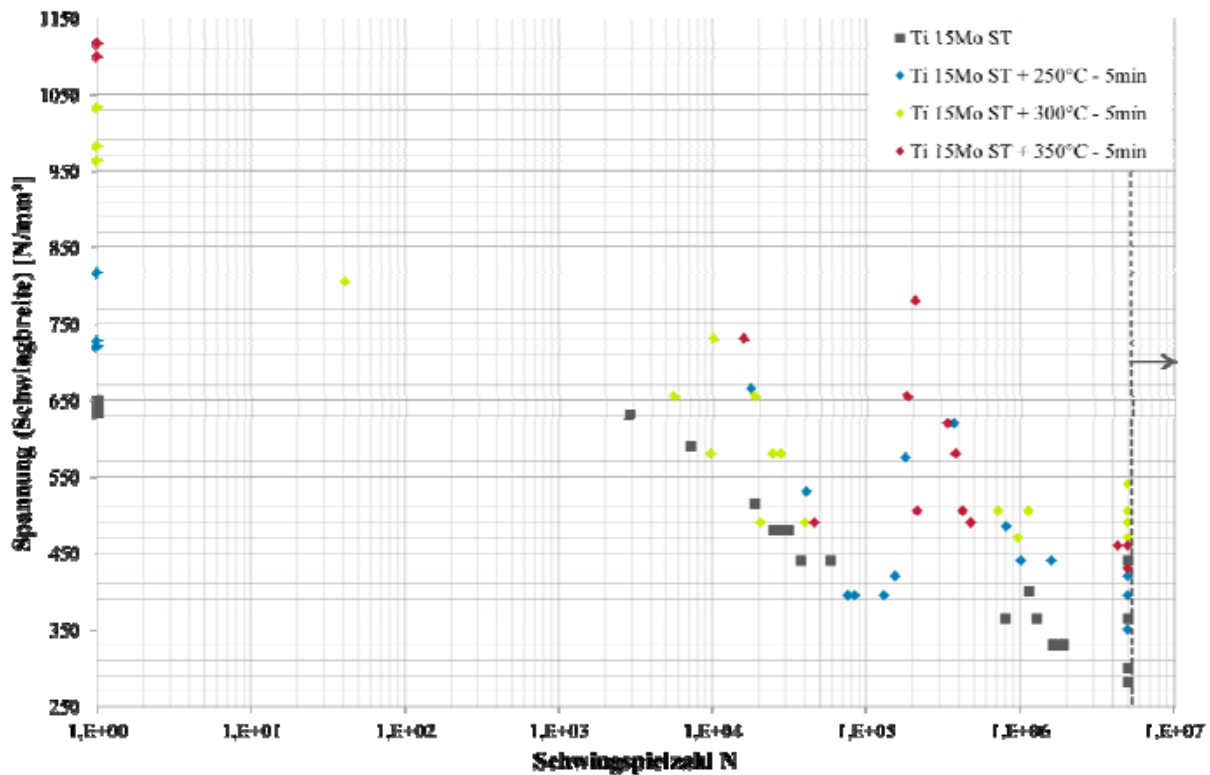


Abbildung 56: Graphische Auswertung der Ermüdungsbeständigkeit im ST-Zustand und nach Wärmebehandlungen bei niedriger Temperatur und kurzer Haltezeit.

Tabelle 12: Abgeschätzte und Gemessene Dauerfestigkeiten an der Legierung Ti 15Mo nach Wärmebehandlungen bei niedrigen Temperaturen und kurzen Zeiten

Temperatur [°C]	abgeschätzte Dauerfestigkeit [N/mm ²]	gemessene Dauerfestigkeit [N/mm ²]
ST	290 - 420	280 - 440 (300)
250	324 - 468	350 - 420 (395)
300	433 - 626	430 - 540 (470)
350	495 - 714	430 - 460 (460)

Die bei der gemessenen Dauerfestigkeit in Klammern angegebenen Werte, entsprechen der niedrigsten Laststufe, bei der sowohl Durchläufer als auch Brüche aufgetreten sind. Man erkennt, dass mit zunehmender Temperatur, also mit zunehmender Menge an ω -Phase, der Lastbereich, in dem Dauerfestigkeit auftritt, ansteigt. Liegt dieser beim ST-Zustand noch bei ungefähr 300 N/mm², so erreicht er nach einer Wärmebehandlung von 5 Minuten bei 300°C ungefähr 470 N/mm². Dies ist eine Steigerung um circa 57%. Bei 350°C sinkt der Wert allerdings bereits wieder. Dies kann verschiedene Gründe haben. Die ω -Phase kann wie bereits beschrieben in größeren Mengen versprödet wirken und dadurch zu inneren Kerben führen, an dem sich größere Risse bilden können, die sich dann durch die zyklische Belastung ausbreiten und zum Bruch führen. In diesem Fall ist die Oberflächenbeschaffenheit praktisch zu vernachlässigen. Ein anderer Grund kann dagegen gerade die Oberflächenbeschaffenheit sein. Bei einer perfekten Oberfläche würden sich Anrisse durch Intrusions- und Extrusionseffekte bilden. Da die Zerspannung der Legierung auf Grund der schlechten Bearbeitbarkeit nicht zu perfekten Oberflächen führt, sondern im Gegenteil kleinere Unebenheiten aufweist, wurden alle Proben gründlich mit feinem Schleifpapier geschliffen. Oberflächenfehler sind aber dennoch nicht vollständig auszuschließen.

Der Großteil der Proben bei 350°C brach im Gewinde. Daher ist am wahrscheinlichsten, dass eine Kombination aus beiden genannten Gründen für das vorzeitige Versagen verantwortlich ist. Der hohe Anteil an ω -Phase wirkt stark versprödet und sorgt dafür, dass es verstärkt an den größten Kerben, also im Gewinde, zu Anrissen kommt.

In geringen Mengen kann die ω -Phase dazu genutzt werden, die Dauerfestigkeit zu erhöhen, allerdings ist es schwierig die Wärmebehandlung kontrolliert durchzuführen, da sich die ω -Phase sehr schnell ausscheidet.

3.8 Legierungsentwicklung

Mit der Legierungsentwicklung an der Legierung Ti 15Mo sollten zwei der Nachteile von metastabilen β -Titanlegierungen behoben werden. Ein Problem bei der Verwendung der Legierung stellt dabei die Stabilität des Gefüges dar. Bei höheren Temperaturen neigen diese Titanlegierungen zu einem verstärkten Kornwachstum und einhergehend damit zu einer Vergrößerung des Gefüges. Der zweite Punkt ist die schlechte Zerspanbarkeit von Titanlegierungen im Allgemeinen. Beide Punkte wurden in früheren Forschungsarbeiten am Institut für Werkstoffe an $\alpha+\beta$ -Legierungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Verwendung von seltenen Erdmetallen sowohl für eine Verbesserung der Zerspanbarkeit, als auch für eine Stabilisierung des Gefüges sorgt. Allerdings kann unter Umständen die Umformbarkeit der Legierungen darunter leiden. Die gesammelten Erfahrungen sollten in dieses Projekt eingehen und auf die Klasse der metastabilen Titanlegierungen übertragen werden, bzw. es sollte untersucht werden, ob diese Übertragung möglich ist.

Die Legierung Ti 15Mo wurde mit Lanthan und Neodym modifiziert, indem 0,8 Gewichtsprozent von je einem der Elemente hinzulegiert wurden. Die Legierungen werden in der Folge mit Ti 15Mo + 0,8La bzw. Ti 15Mo + 0,8Nd bezeichnet. Außerdem wurden Teile des Ausgangsmaterials umgeschmolzen und den gleichen Prozessen unterzogen wie die modifizierten Legierungen, um einen besseren Vergleich zwischen den Legierungen zu haben. Ein Großteil der erarbeiteten Ergebnisse dieses Kapitels sind im Rahmen der Bachelorarbeit von L. Waalkes [55] entstanden und sollen im Folgenden dargestellt werden.

Das umgeschmolzene Ausgangsmaterial zeigt bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen des Gusszustandes im Hellfeld und mit C-DIC Filter eine stark dendritisch gelenkte Erstarrung. Diese ist, ähnlich den bereits erwähnten Überlagerungen, durch die Präparation und das Ätzmedium aufgeprägt. Im Dunkelfeld sowie bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen sind die Dendriten nicht mehr sichtbar (siehe Abbildung 57). Ein EDX-Mapping wurde durchgeführt, um zu untersuchen, ob dieses Ätzverhalten auf eine unregelmäßige Verteilung des Molybdäns zurück zu führen ist. Dies konnte aber nicht bestätigt werden. Das Molybdän ist gleichmäßig im Material verteilt.

Die erschmolzenen Legierungen wurden anschließend lösungsgeglüht. Dazu wurde ebenfalls die Wärmebehandlung bei 800°C für 30 Minuten mit Wasserabschreckung verwendet. Im Guss- sowie im ST-Zustand liegt ein globulares Gefüge aus β -Körnern mit nano-kristalliner ω -Phase vor. Sowohl die mittlere Korngröße als auch die maximale Korngröße ist bei den modifizierten Legierungen ungefähr 50% kleiner. Dies ist auf die Ausscheidung fein verteilter Partikel auf den Korngrenzen zurückzuführen, die das Wachstum behindern. Die Lanthan-haltige Legierung scheidet die Partikel fast ausschließlich auf den Korngrenzen aus. Nur am Randbereich gibt es auch vermehrt Partikel in der Matrix. Die Erstarrung ist hier schneller, die seltenen Erdmetalle haben nicht genügend Zeit, sich vor der Erstarrungsfront anzureichern, sondern sammeln sich in den interdendritischen Bereichen und werden eingeschlossen. Nach der Erstarrung befinden sie sich dann in der Matrix. Das Ausscheidungsverhalten von Neodym verhält sich leicht abweichend. Die größeren Partikel scheiden sich auch hier auf den Korngrenzen aus, aber zusätzlich gibt es auch sehr viele fein verteilte Partikel, die deutlich kleiner als ein Mikrometer sind und sich fein verteilt in der

Matrix ausscheiden. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die maximale Partikelgröße auf den Korngrenzen kleiner als 10 μm sein muss, damit die Legierungen eine ausreichende Umformbarkeit haben [52]. Die maximale gemessene Partikelgröße bei beiden Legierungen liegt bei ungefähr 3 μm . Die mittlere Härte liegt bei den drei Legierungen auf einem Niveau, genauer gesagt zwischen 210 HV10 und 216 HV10. Eine Übersicht aller drei Legierungen befindet sich in Tabelle 13.

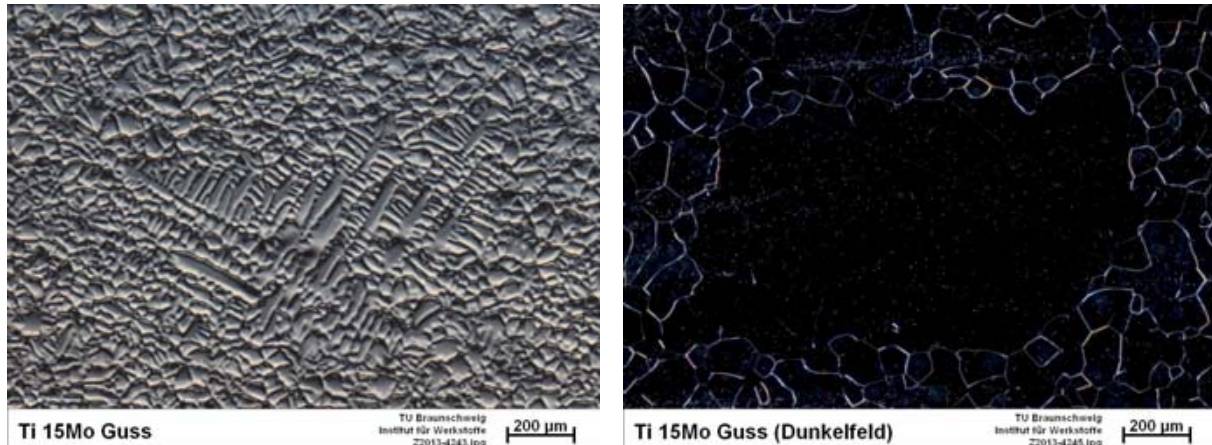


Abbildung 57: Lichtmikroskopische Aufnahme an Ti 15Mo im Gusszustand. Dargestellt sind Aufnahmen von derselben Position. Im linken Bild ist die dendritische Struktur in der Mitte erkennbar. Im Dunkelfeld (rechtes Bild) ist an derselben Position nur der Umriss eines großen Kornes zu sehen.

Tabelle 13: Übersicht des ST-Zustandes

	Ti 15Mo	Ti 15Mo + 0,8La	Ti 15Mo + 0,8Nd
Ø- Korngröße	91 μm	40 μm	44 μm
Max. Korngröße	375 μm	157 μm	173 μm
Verteilung	-	Korngrenze (KG)	KG + Matrix
Max. Partikelgröße	-	$\approx 3 \mu\text{m}$	$\approx 3 \mu\text{m}$
Ø- Korngröße	215 HV10	216 HV10	210 HV10

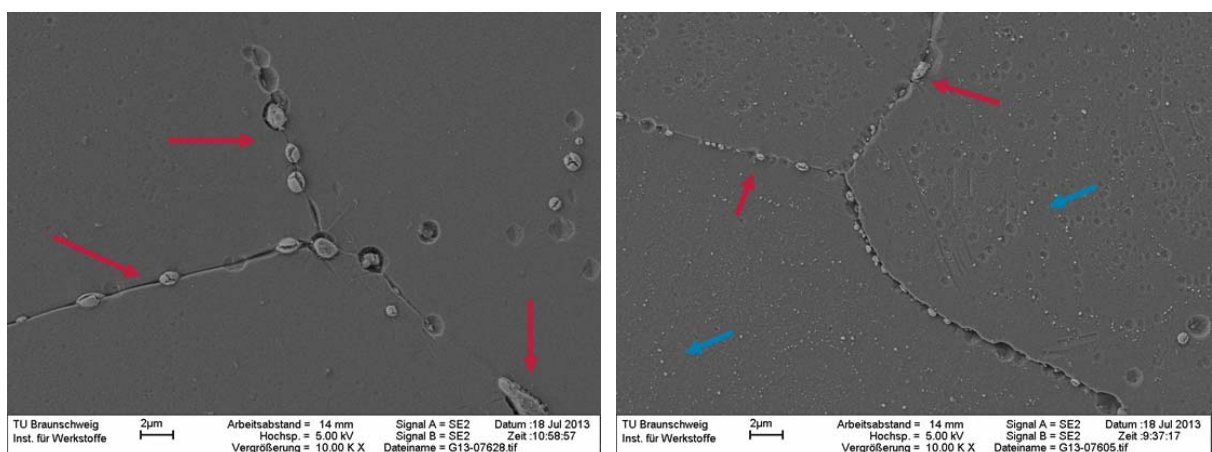


Abbildung 58: SEM-Bilder der modifizierten Legierungen. Im linken Bild sieht man die Lanthan-haltige Legierung, die Partikel (hell, mit rotem Pfeil gekennzeichnet) befinden sich auf den Korngrenzen. Bei der Neodym-haltigen Legierung (Bild rechts) befinden sich die größeren Partikel auf den Korngrenzen. Zusätzlich gibt es sehr kleine Partikel (blauer Pfeil), die sich fein verteilt in der Matrix befinden.

An den größeren Partikeln wurden EDX-Analysen durchgeführt. Die Partikel an der Oberfläche bestehen aus Lanthan- bzw. Neodymoxiden. Dies ist nicht weiter verwunderlich,

da die seltenen Erdmetalle eine hohe Affinität zu Sauerstoff aufweisen und daher sehr schnell an Atmosphäre Oxide bilden. Um die genaue Zusammensetzung bzw. die vorliegenden Phasen zu bestimmen, wurden Phasenanalysen durchgeführt. Der Vorteil der Synchrotronstrahlung ist, wie bereits erwähnt, die Möglichkeit, die Proben in Transmission zu untersuchen. Dadurch wird der Oberflächeneinfluss, also Partikel die direkten Kontakt mit Sauerstoff hatten, minimiert.

Nachdem alle bekannten Peaks (also die der β -, α - und ω -Phase) aus der Suche ausgeschlossen waren, gab es noch weitere kleinere Peaks, die nicht zugeordnet waren. An diesen wurden eine Menge verschiedener Phasen aus der PDF-2 Datenbank gefittet. Es gab keine Phase, die alle neuen Peaks auf einmal abdeckt. Vielmehr sind die gemessenen Peaks eine Kombination von drei verschiedenen Phasen. Sowohl beim Lanthan als auch beim Neodym traten Peaks der elementaren Phase auf, sowie jeweils zwei verschiedene Oxide. Im lösungsgeglühten Zustand zeigten auch die modifizierten Legierungen scharf ausgeprägte β -Peaks sowie schwach ausgeprägte ω -Peaks, die wieder für nanokristallin ausgeschiedene ω -Phase sprechen. Die Legierung Ti 15Mo + 0,8La besteht zusätzlich aus einer kubischen Lanthanphase, aus LaO und aus La₂O₃ (siehe Abbildung 59). Die Legierung Ti 15Mo + 0,8Nd besteht aus der hexagonalen Neodymphase, sowie aus den Oxiden NdO₂ und Nd₂O₃ (siehe Abbildung 60).

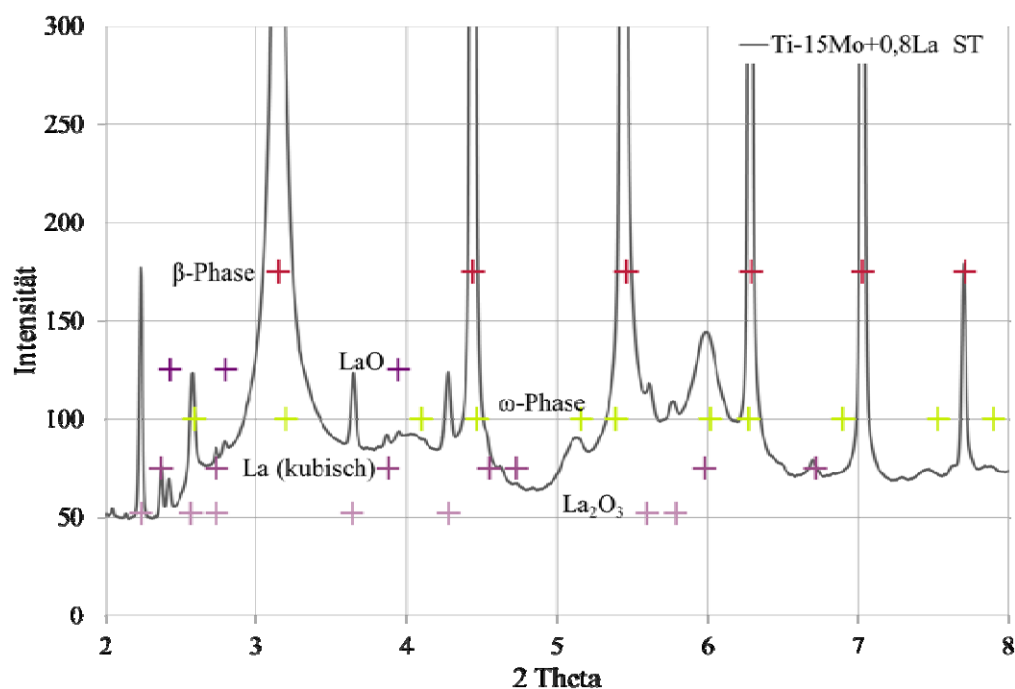


Abbildung 59: Phasenanalyse an Ti 15Mo + 0,8La im ST-Zustand. Lanthan tritt in drei unterschiedlichen Phasen auf: elementar und zwei Oxide.

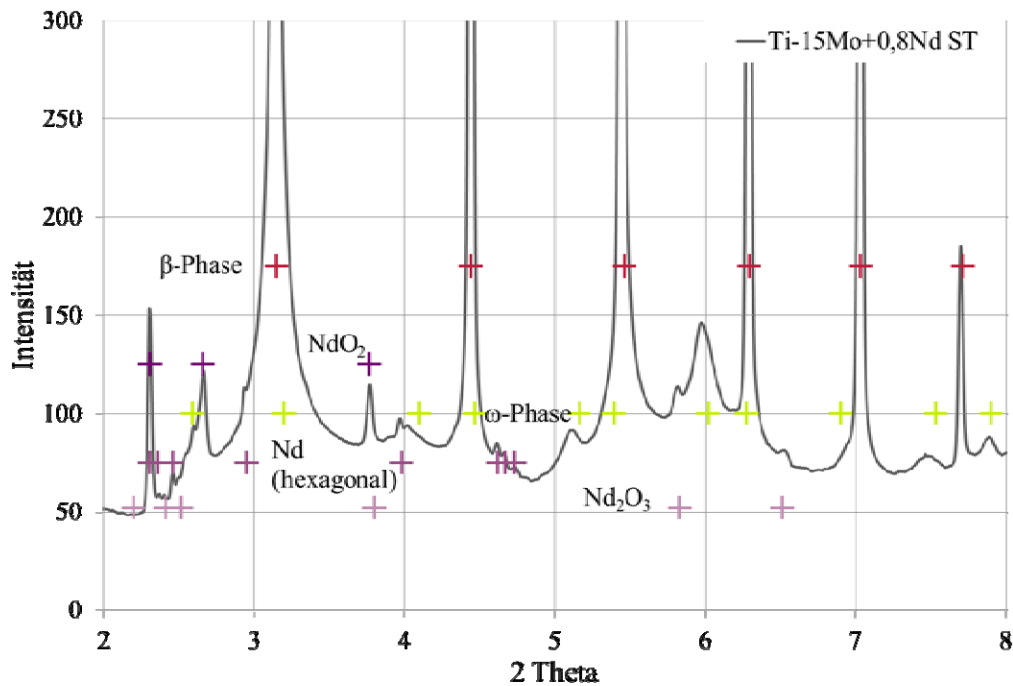


Abbildung 60: Phasenanalyse an Ti 15Mo + 0,8Nd im ST-Zustand. Das Neodym tritt in drei unterschiedlichen Phasen auf: elementar (hexagonal) und zwei Oxide.

An den Stangen wurden Zerspanversuche im ST-Zustand durchgeführt. Dazu wurden jeweils neue Schneidplatten verwendet. Der Vorschub lag bei 0,1 mm/U, für die Zustellung wurden 0,5 mm und 1 mm verwendet und die Geschwindigkeit wurde zwischen 40 m/min und 120 m/min variiert. Die Zerspantests wurden ohne KSS durchgeführt. Ein Vergleich der Spanlängen findet sich in Abbildung 61.

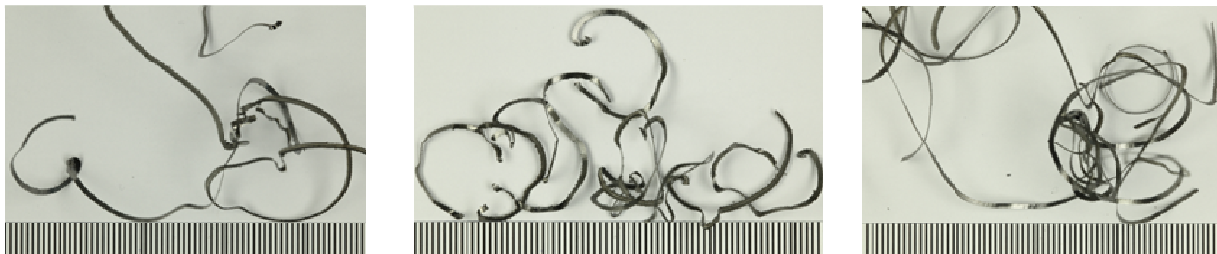


Abbildung 61: Vergleich der Spanlänge. Linkes Bild Ti 15Mo, in der Mitte Ti 15Mo + 0,8La und im rechten Bild Ti 15Mo + 0,8Nd. Bei allen haben sich lange Späne gebildet. (Spanabnahme 1 mm, Vorschub 0,1 mm/U, Geschwindigkeit 60 m/min).

Die Späne der modifizierten Legierungen waren ähnlich lang wie bei Ti 15Mo. Es bildeten sich keine kurzbrechenden Späne wie beim Automatentitan [30]. Allerdings ließen sich die einzelnen Spansegmente der modifizierten Legierungen leichter trennen, indem etwas Druck aufgebracht wurde. Die Späne der Legierung Ti 15Mo ließen sich dagegen nicht trennen. Auch die subjektive Rückmeldung von Mitarbeitern der hauseigenen Werkstatt war positiv. So ließen sich nach deren Aussage die Proben aus den modifizierten Legierungen deutlich besser fertigen, was auf eine verbesserte maschinelle Bearbeitbarkeit hindeutet. Messbare Ergebnisse dazu gibt es allerdings nicht. So wurden die freien Oberflächen nach dem Zerspanen ($v_c = 100$ m/min, $a_p = 0,5$ mm und $f = 0,1$ mm/U) mit dem LSM untersucht. Die mittlere Rauigkeit liegt bei Ti 15Mo mit $R_z = 53$ μm am niedrigsten. Man kann deutlich die einzelnen Drehriefen erkennen und nur vereinzelt gibt es Ausbrüche aus der Oberfläche oder Materialaufschweißungen (siehe Abbildung 62).

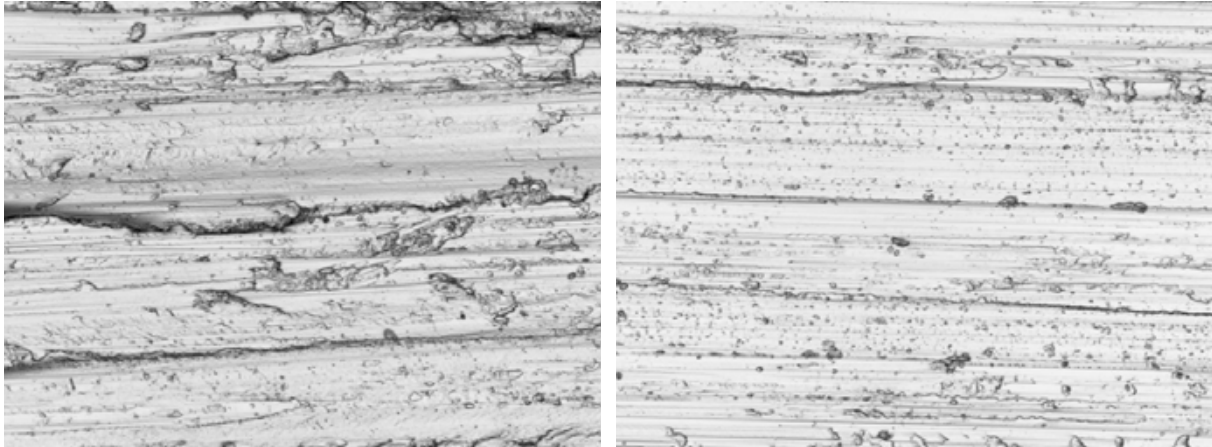


Abbildung 62: LSM-Bilder der Oberfläche nach dem Außenlängsdrehen an Ti 15Mo. Links bei 80 m/min und rechts bei 100 m/min. Die Drehriefen sind bei beiden gut zu erkennen. Im linken Bild sind außerdem größere Rauigkeiten erkennbar, die durch „Ausbrüche“ aus der Oberfläche entstanden sind.

Mit Lanthan liegt die Rauigkeit bei $R_z = 87 \mu\text{m}$ und mit Neodym bei $R_z = 119 \mu\text{m}$. Hier sehen die Oberflächen anders aus. Die einzelnen Drehriefen sind nicht zu erkennen. Stattdessen sieht die Oberfläche stark verschmiert aus und es gibt viele Bereiche, aus denen Material ausgebrochen zu sein scheint bzw. wieder verschweißt wurde. Die modifizierten Legierungen liegen mit ihrer Rauigkeit innerhalb des groben Bereiches der Fertigung. Die Legierung Ti 15Mo erreicht den als üblich gekennzeichneten Bereich [53]. Dass die subjektive Einschätzung der Mitarbeiter hinsichtlich der verbesserten Zerspanbarkeit nicht messbar war, kann aber auch darin begründet liegen, dass die Zerspanversuche immer ohne KSS durchgeführt werden, um die Probenoberfläche nicht zu kontaminieren, während die Probenfertigung mit KSS gemacht wird. Dies könnte nachträglich durch einen Zerspanversuch unter Fertigungsbedingungen geprüft werden.

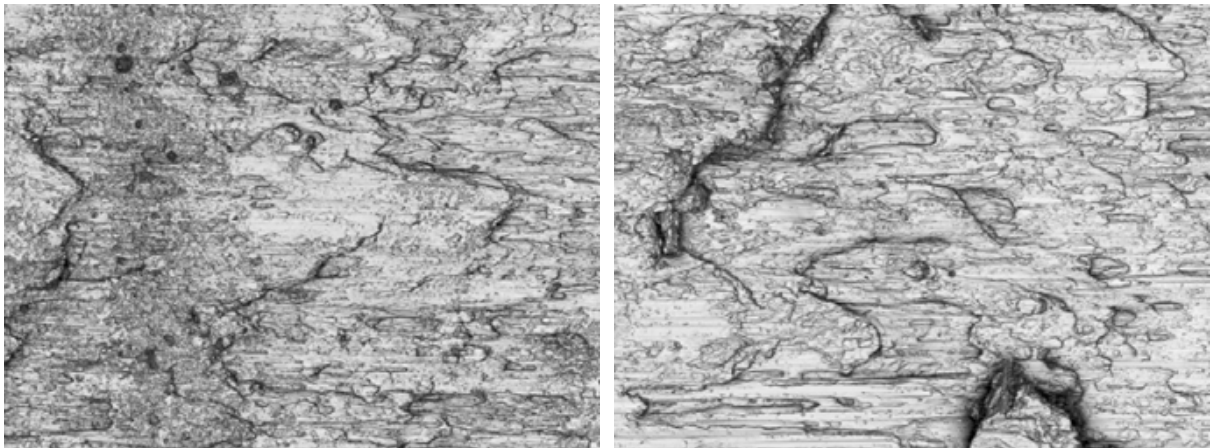


Abbildung 63: LSM-Bilder der Oberflächen nach dem Außenlängsdrehen bei 100 m/min. Im linken Bild die Lanthan-haltige Legierung und im rechten Bild die Neodym-haltige. Drehriefen lassen sich nur erahnen. Die Gesamte Fläche wirkt stark verschmiert.

Die Stauchversuche wurden bei 700°C ($< T_\beta$), 750°C ($\approx T_\beta$) und 800°C ($> T_\beta$) durchgeführt. Die Korngrenzen stellen bei erhöhter Temperatur Schwachstellen dar. Sie weichen auf und sorgen dafür, dass feine Gefüge eine geringere Festigkeit besitzen als grobe. Die Ausscheidung von Partikeln auf den Korngrenzen sorgt allerdings dafür, dass das Gefüge stabilisiert wird. Die Partikel einer zusätzlichen Phase pinnen die Korngrenzen und erhöhen damit die Festigkeit. Dies sorgt bei 700°C dafür, dass die Fließspannung der modifizierten

Legierungen höher liegt, als bei der Legierung Ti 15Mo, obwohl diese das gröbere Gefüge besitzt. Bei 750°C und 800°C liegen die Fließspannungen der modifizierten Legierungen knapp unterhalb von der Legierung Ti 15Mo. Die feinere Mikrostruktur beginnt sich auszuwirken und sorgt in geringem Maße für eine entfestigende Wirkung. Außerdem werden die Partikel bei diesen Temperaturen bereits sehr weich, da diese seltenen Erdmetalle einen relativ niedrigen Schmelzpunkt haben. Die einzelnen Fließspannungen können Tabelle 14 entnommen werden.

Tabelle 14: Übersicht Fließspannungen in abhängig von Legierung und Temperatur

Temperatur	Ti 15Mo	Ti 15Mo + 0,8La	Ti 15Mo + 0,8Nd
700°C	184 N/mm ²	197 N/mm ²	204 N/mm ²
750°C	159 N/mm ²	152 N/mm ²	156 N/mm ²
800°C	133 N/mm ²	126 N/mm ²	129 N/mm ²

Die gestauchten Proben wurden ausführlich untersucht. Es wurden Schriffe in unterschiedlichen Orientierungen angefertigt und eine Rekristallisationswärmebehandlung durchgeführt. Dazu wurde der Randbereich der gestauchten Proben im Querschliff angesehen, nachdem mehr als ein Millimeter von der Oberfläche abgetragen worden war, um Einflüsse durch die direkten Kontaktstellen mit den Keramikplatten auszuschließen. Außerdem wurde der Umfang der Proben makroskopisch auf Risse untersucht.

Bei Ti 15Mo traten auf dem Umfang nur bei 700°C feine Risse auf. Mit Lanthan gab es bei 700°C einen großen Riss und bei den anderen Temperaturen feine Risse, die aber nur mit einem Stereo-Mikroskop (bis 4-fache Vergrößerung) sichtbar waren. Mit Neodym traten bei allen Temperaturen feine Risse auf, die aber ebenfalls teilweise nur mit dem Mikroskop sichtbar waren.

Die Untersuchungen der Mikrostruktur zeigen bei allen drei Legierungen Risse am Rand bei 700°C. Bei 750°C und 800°C ist Ti 15Mo Riss frei. Bei den modifizierten Legierungen sind die Risse sehr fein und die Tiefe der auftretenden Risse nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab.

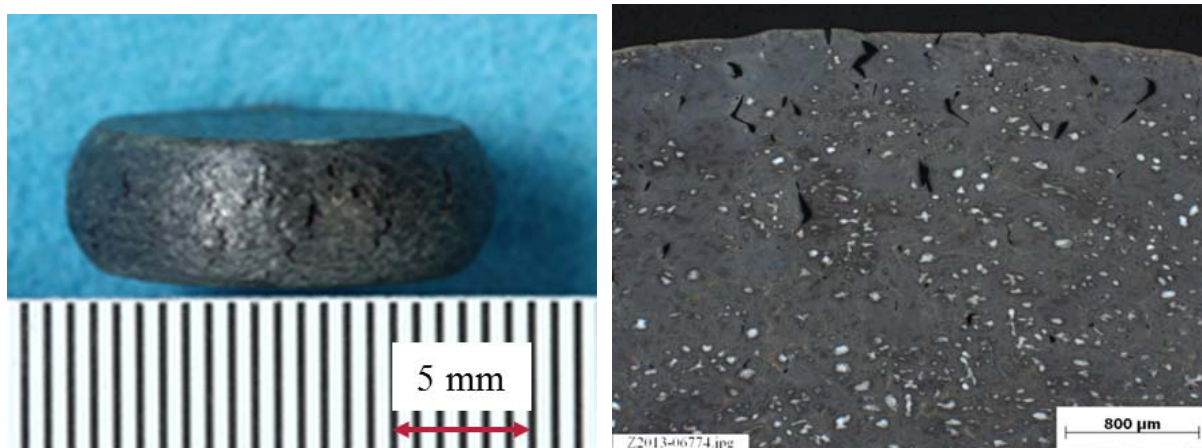


Abbildung 64: Ti 15Mo Probe nach dem Stauchen bei 700°C. Im linken Bild sind die kleinen Risse am Umfang erkennbar. Im rechten Bild sieht man die dunklen Risse, die am Randbereich aufgetreten sind.

Da alle Legierungen bei 700°C Risse auf dem Umfang aufwiesen und selbst bei 750°C und 800°C bei den modifizierten Legierungen noch vereinzelt kleine Risse im Gefüge auftraten, wurde die Rundknettemperatur hauptsächlich auf Grund der makroskopischen Untersuchungen des Umfanges festgelegt. Solange das Material auf dem Umfang nicht

aufreißt und im Randbereich nur feine Risse vorhanden sind, sollte eine dynamische Umformung möglich sein. Außerdem ist es immer wichtig, dass die Temperatur möglichst gering gehalten wird, da sonst zu viel Sauerstoff in den Randbereich eindiffundieren kann und diesen versprödet. In der Industrie wird dieser Bereich daher großzügig abgespannt.

Die Rundknettemperatur wurde mit 775°C oberhalb von T_{β} gewählt. Alle Stangen ließen sich vollständig umformen und es kam bei keiner Stange zu einem Anriss oder gar einem Bruch (siehe Abbildung 65).

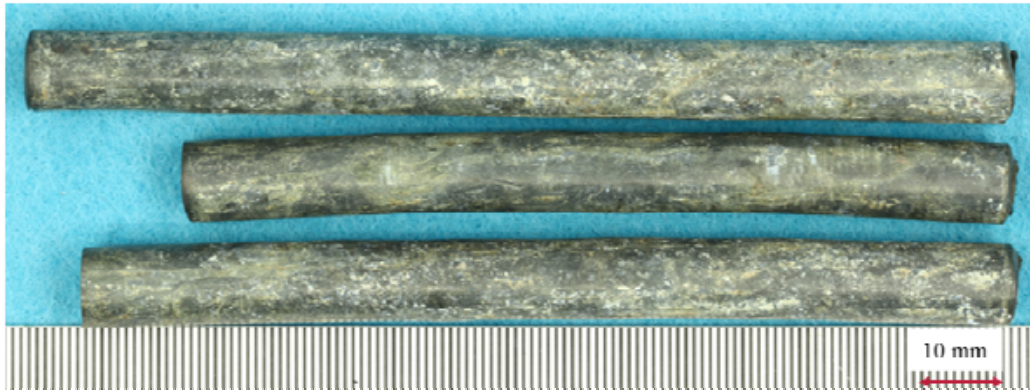


Abbildung 65: Makroskopische Aufnahme von Stangen der drei Legierungen nach dem Rundkneten. Alle Stangen sind an der Oberfläche frei von Rissen.

Im nächsten Schritt wurde die Umformbarkeit auch makroskopisch und mittels eines Zugversuches überprüft. Innere Defekte wie Löcher, Lunker oder Risse wurden in der Probenmitte nicht gefunden, nur im Randbereich gab es vereinzelt kleine Risse. Bei Ti 15Mo und Ti 15Mo + 0,8La konnte außerdem eine Kornfeinung festgestellt werden. Die maximale Partikelgröße lag bei Lanthan unter 5 μm und bei Neodym unter 7 μm . Außerdem liegen viele der größeren Partikel nach dem Umformen innerhalb der Matrix und nicht mehr bevorzugt auf den Korngrenzen.

Teile der Stangen wurden wieder lösungsgeglüht und anschließend wurden daraus Zugproben gefertigt. Die Zugfestigkeit der Legierung Ti 15Mo nach dem Rundkneten und Lösungsgeglühen entspricht dem Industriematerial im ST-Zustand. Allerdings bewirkt der labortechnische Umformprozess eine Verschlechterung der Bruchdehnung von 38% auf 33%. Dass die Prozessroute im Labormaßstab am Institut zu etwas geringeren Bruchdehnungen führt ist bekannt. Folglich kann erwartet werden, dass die gemessenen Bruchdehnungen der modifizierten Legierungen im industriellen Maßstab eher besser werden. Dabei ist aber zu beachten, dass die Partikel nur zu einer geringen Abnahme der Bruchdehnung geführt haben. Die Zugfestigkeit wurde hingegen leicht erhöht (siehe Tabelle 15 und Abbildung 66).

Tabelle 15: Übersicht der mechanischen Eigenschaften aus dem Zugversuch an den rundgekneteten und lösungsgeglühten Stangen

	Dehngrenze [N/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]
Ti 15Mo	377	650	38
Ti 15Mo RK ST	410	652	33
Ti 15Mo + 0,8La RK ST	480	672	29
Ti 15Mo + 0,8Nd RK ST	459	662	31

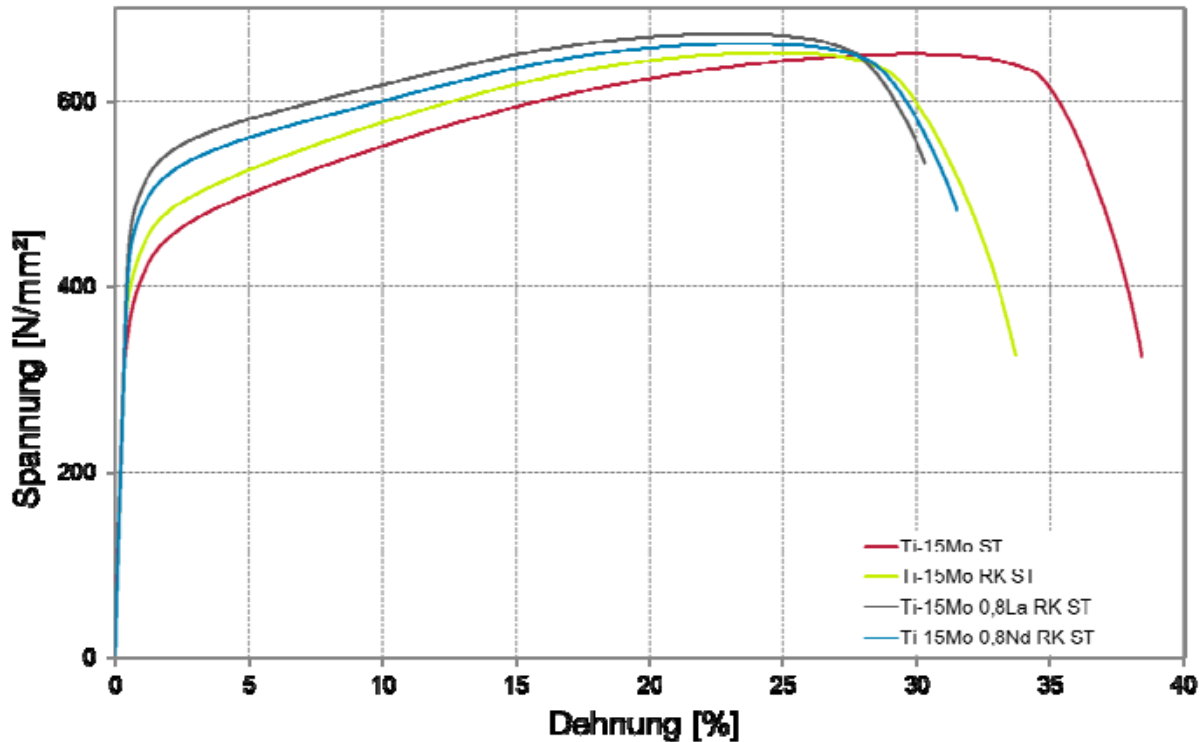


Abbildung 66: Zugkurven der Proben im ST-Zustand. Vergleich der Eigenschaften zwischen industriellem Material und Material der eigenen Prozessroute inklusive der mit seltenen Erdmetallen modifizierten Legierungen.

4 Resultate Korrosionsuntersuchungen

4.1 Voruntersuchungen von Gefügeständen

Wenn Ti15Mo nicht in einem Bereich wärmebehandelt wurde, in dem sich α -Phase ausscheidet, dann kann mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) nur eine graue Oberfläche beobachtet werden, da das Material größtenteils einphasig ist. Die ausgeschiedene ω -Phase ist zu klein um sie mittels des REM am DFI analysieren zu können. Proben mit α -Wärmebehandlung (500, 600 und 700 °C) zeigen einen Elementkontrast im BSE-Modus, da der Unterschied im Molybdängehalt signifikant ist (Abbildung 67 und Abbildung 68). Generell konnte nur bei der Wärmbehandlung bei 600 °C für 16 Stunden eine größere Menge an α -Phase entdeckt werden. Im Falle der bei 700 °C wärmebehandelten Probe hingegen konnte nur α -Phase an den Korngrenzen gefunden werden (Abbildung 69). Im Allgemeinen zeigen die Proben von Ti15Mo ein starkes Fressen oder Schmieren, wenn sie von Hand auf eine bestimmte Körnung geschliffen werden, wie Abbildung 70 zeigt. Dies macht die Deutung von Korrosionsphänomenen schwieriger, da die Oberfläche trotz des Schleifens sehr rau erscheint. Die α -Phasen in der bei 600 °C wärmebehandelten Legierung sind sehr dünn und erreichen die Auflösungsgrenze der ESMA Mikrosonde. Abbildung 71 zeigt ein qualitatives Elementverteilungsbild der Probe. Zumindest an der Korngrenze ist ein deutlicher Abfall der Molybdänkonzentration auf ca. 6 at% zu messen.

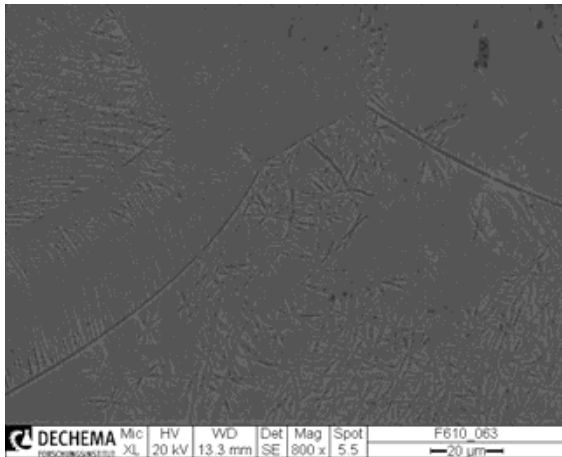


Abbildung 67: Polierte Oberfläche von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden im SE Modus. Die α -Phasen zeichnen sich als Lamellen ab.

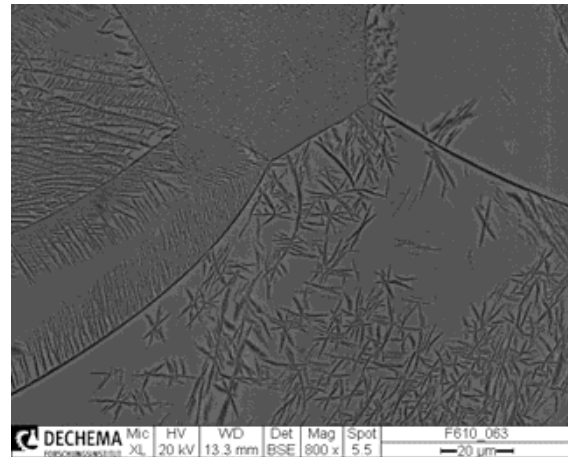


Abbildung 68: Selbe Stelle wie Abbildung 67 im BSE Modus. Die α -Phasen sind aufgrund ihres niedrigeren Molybdängehaltes dunkler, ebenso die Korngrenzen.

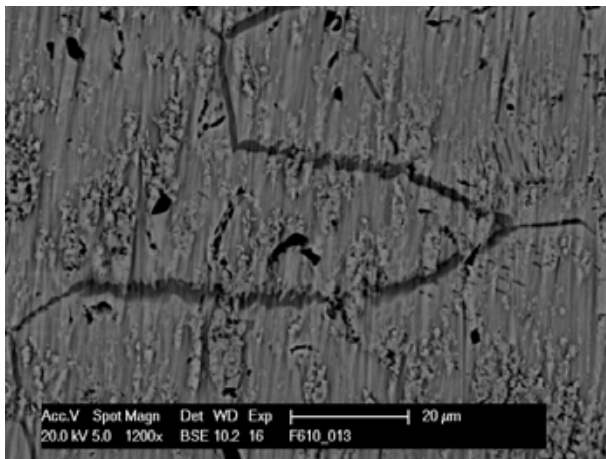


Abbildung 69: BSE Bild von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 700 °C für 16 Stunden. Es hat sich im wesentlichen α -Phase an den Korngrenzen ausgeschieden.

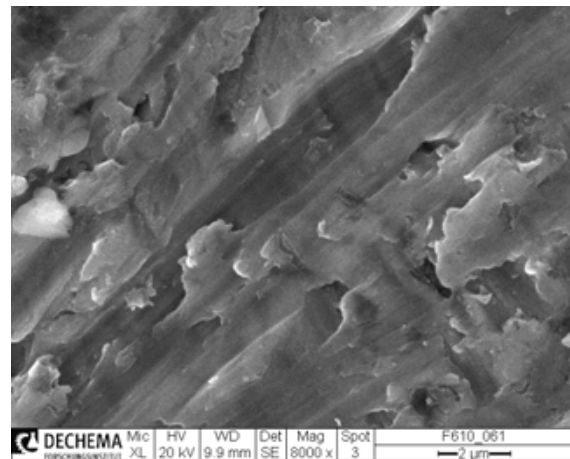


Abbildung 70: Typisches SE Bild einer mit P 800 geschliffenen Oberfläche von Ti15Mo, in diesem Fall die bei 600 °C für 16 h wärmebehandelte Probe. Neben Schleifriefen sind auf sogenannte Fressspuren zu finden.

Im Laufe des Projekts wurde herausgefunden, dass die Legierung Ti15Mo bei Exposition in einer verdünnten Piranha Lösung (Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid) eine selektive Oxidation der α -Phase zeigt. Eine Exposition in 1 M H_2SO_4 und 0,2 M H_2O_2 führt zu einer starken Oxidation der α -Phase, wodurch sie besser sichtbar wird als in einem reinen Schliffbild. Abbildung 72 und Abbildung 73 zeigen die Oberflächen von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden nach Exposition in verdünnter Piranha Lösung. Es ist klar erkennbar, dass manche der Phasen kleiner als 200 nm breit sind, was die Analyse von eventueller Lokalkorrosion deutlich erschwert.

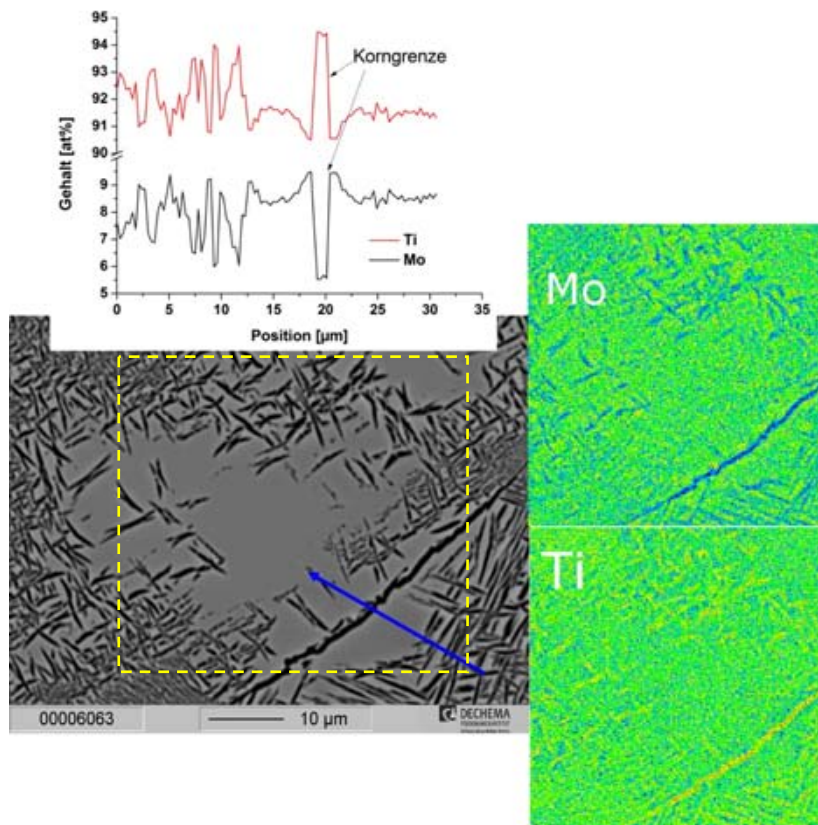


Abbildung 71: ESMA Analyse von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 h mit Line Scan. Die α -Phasen sind zu klein für die ESMA Analyse, jedoch kann an der Korngrenze ein deutlicher Abfall der Molybdänkonzentration gemessen werden. Der Elementanalytisierte Bereich ist gestrichelt gekennzeichnet.

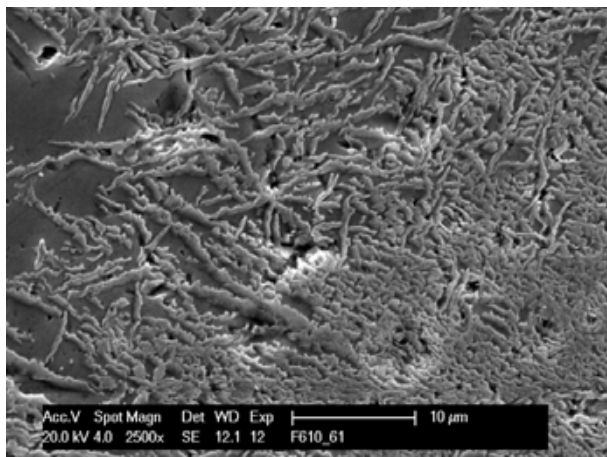


Abbildung 72: REM Aufnahme einer in 1 M H_2SO_4 + 0.2 M H_2O_2 oxidierten Probe von Ti15Mo mit α -Gefüge. Die α -Phasen sind stark oxidiert.

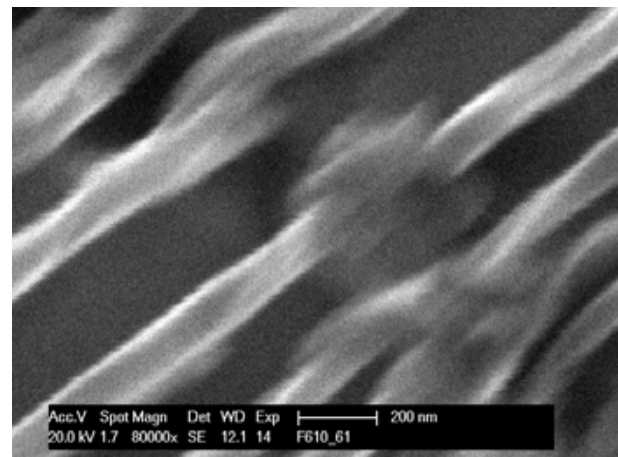


Abbildung 73: REM Aufnahme der oxidierten Probe aus Abbildung 72 in höherer Vergrößerung. Die oxidierten α -Phasen sind dünner als 200 nm.

4.2 Elektrochemische Voruntersuchungen

4.2.1 Ruhepotentialverläufe über 90 Minuten Expositionszeit

In 1,5 Gew% NaCl Lösung zeigen alle Wärmebehandlungszustände ein mit der Zeit ansteigendes Ruhepotential (Abbildung 74 und Abbildung 75). Das ansteigende

Ruhepotential ist auf die Verdickung einer Passivschicht zurückzuführen. Die bereits an Luft vorhandene Schutzschicht, die im Wesentlichen aus TiO_2 besteht, wird dicker.

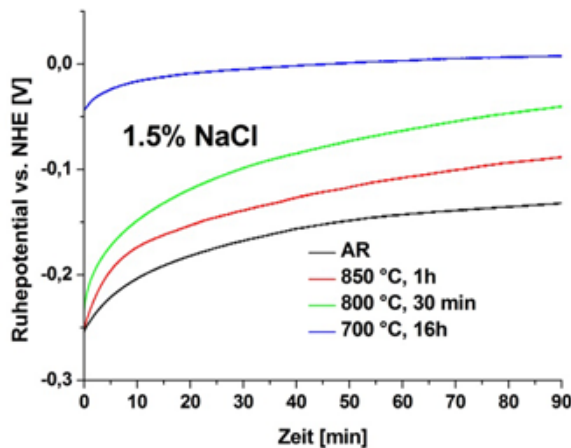


Abbildung 74: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 1.5 Gew% NaCl. AR: Anlieferungszustand.

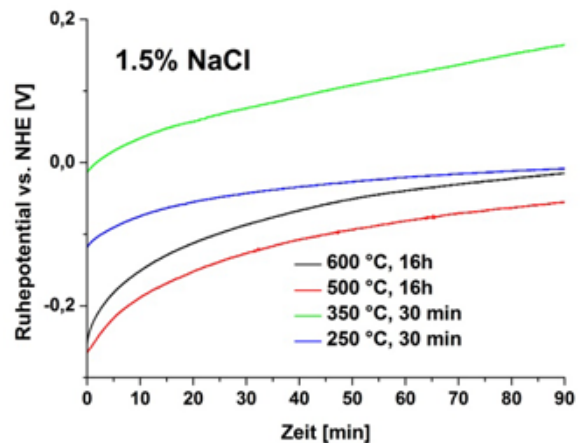


Abbildung 75: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 1.5 Gew% NaCl.

In 16 % HCl zeigen die Proben im Anlieferungszustand, sowie die bei 850 und 700 °C behandelten Proben einen leichten Abfall des Ruhepotentials, stabilisieren sich aber sehr schnell bei ca. 0 V gegen NHE (Abbildung 76). Die bei 800 °C behandelte Probe hingegen zeigt einen leichten Anstieg und stabilisiert sich ebenfalls bei ca. 0 V gegen NHE. In Abbildung 77 zeigen sich größere Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Die Proben im ω -Bereich bei 250 und 350 °C sowie die bei 500 °C wärmebehandelte Probe zeigen einen annähernd waagerechten Verlauf des Ruhepotentials. Die bei 600 °C wärmebehandelte Probe hingegen zeigt zu Beginn einen schnellen Abfall des Potentials und behält ein sehr negatives Potential von ca. -220 mV gegen NHE bei. Im Vergleich zu der 1,5 Gew% NaCl Lösung bildet sich in HCl Lösung sehr schnell ein Gleichgewicht zwischen Oxidschichtwachstum und Oxidschichtauflösung. Im Falle der bei 600 °C behandelten Legierung, welche hohe Anteile an α -Phase enthält, scheint die Probe von einem passiven in den aktiven Zustand über zu gehen.

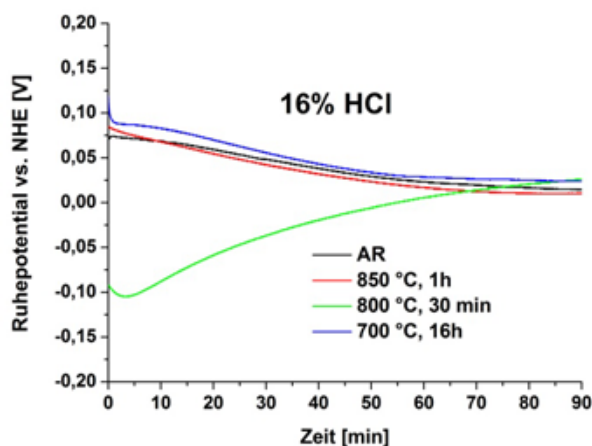


Abbildung 76: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 16 % HCl. AR: Anlieferungszustand.

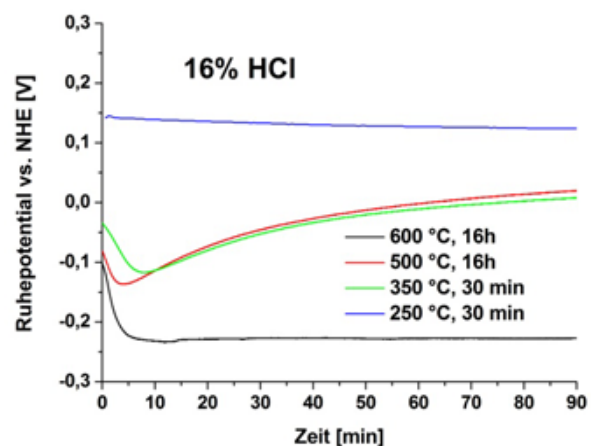


Abbildung 77: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 16 % HCl.

In Abbildung 78 ist der Ruhepotentialverlauf von vier Proben in 0,5 M Schwefelsäure gezeigt. Alle Proben weisen ein mit der Zeit ansteigendes Ruhepotential auf und sind somit in der Lage, sich im Zeitraum von 90 Minuten weiter zu passivieren. Im Gegensatz hierzu zeigen die bei 500, 350 und 250 °C behandelten Proben in Abbildung 79 einen leichten Abfall des Ruhepotentials, besitzen jedoch von Beginn an ein höheres Potential als die Proben im β -Bereich und die bei 700 °C behandelte Probe. Die bei 600 °C behandelten Proben weisen einen ähnlichen Verlauf auf wie die β -Proben.

In 0.1 M Natronlauge zeigen alle untersuchten Proben mit Ausnahme von 500 °C und 350 °C ein über die Zeit ansteigendes Ruhepotential. Alle Ruhepotentiale sind jetzt deutlich negativer. Der Grund hierfür ist die Verschiebung der Gleichgewichtsreaktion aufgrund des pH-Wertes von 13 hin zu negativeren Potentialen:

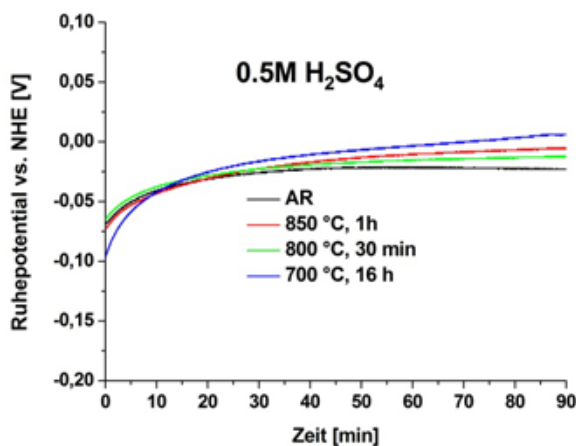


Abbildung 78: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 0,5 M Schwefelsäure. AR: Anlieferungszustand.

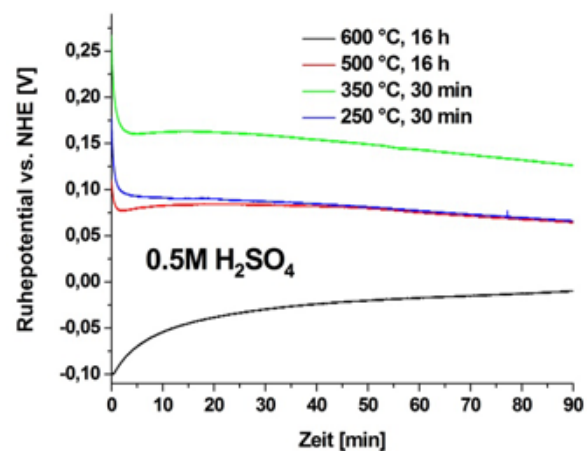


Abbildung 79: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 0,5 M Schwefelsäure.

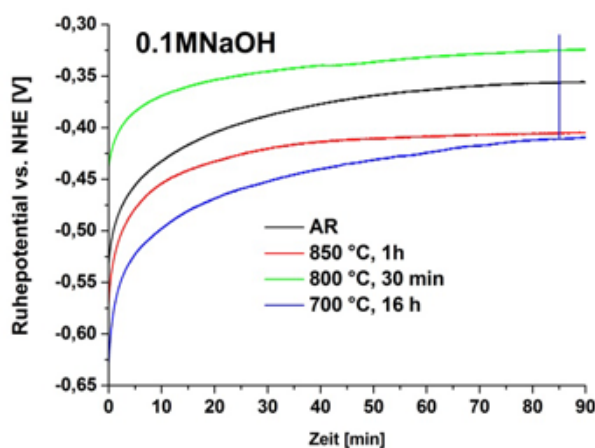


Abbildung 80: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 0,1 M Natronlauge. AR: Anlieferungszustand.

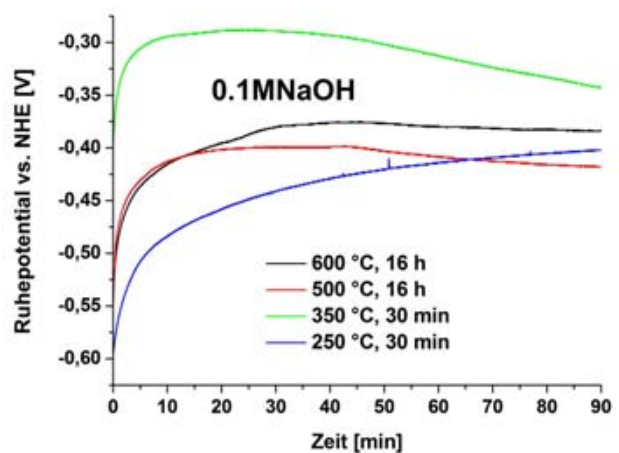


Abbildung 81: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 0,1 M Natronlauge.

In Abbildung 82 sind die Ruhepotentialkurven einiger Wärmebehandlungsmodifikationen in erhöhter NaCl Konzentration (58 g/l) mit Zusatz von 0.1 M Na₂SO₄ gezeigt. Alle Proben zeigen einen Anstieg des Potentials über die Zeit. Die in Abbildung 83 gezeigten Legierungen zeigen einen ähnlichen Verlauf mit Ausnahme der bei 500 °C wärmebehandelten Legierung. Hier stellt sich ein annähernd konstantes Potential über die Zeit ein.

Bei Zugabe von 2.2 g/l Natriumfluorid (entspricht 1000 ppm Fluorid) zeigen alle Wärmebehandlungszustände ein ansteigendes Potential und damit eine Passivierung (Abbildung 84 und Abbildung 85). Die nach 90 Minuten erreichten Ruhepotentiale sind allerdings etwas niedriger als die, die in reiner NaCl Lösung erreicht werden (Vergleiche Abbildung 74 und Abbildung 75).

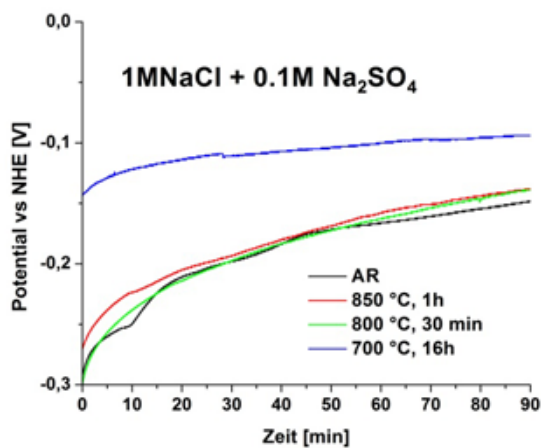


Abbildung 82: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄. AR: Anlieferungszustand.

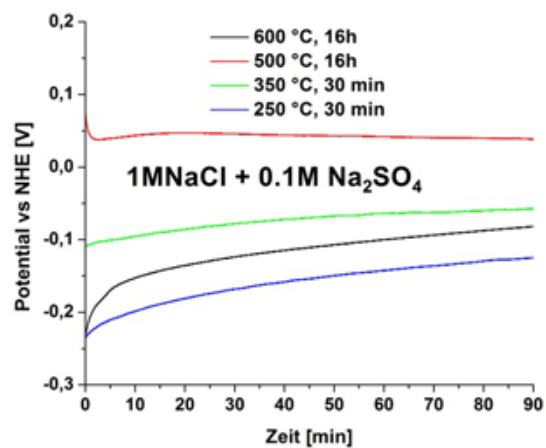


Abbildung 83: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄.

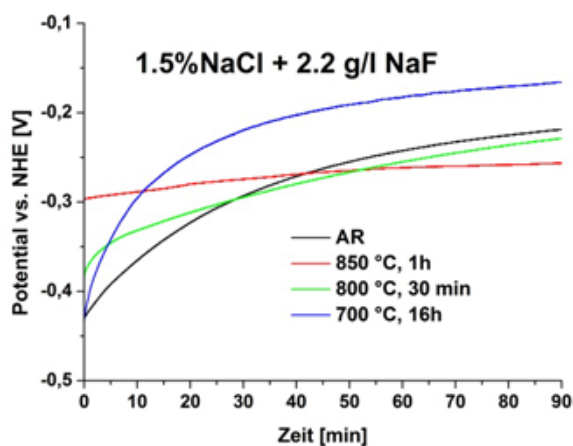


Abbildung 84: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 1,5 Gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid. AR: Anlieferungszustand.

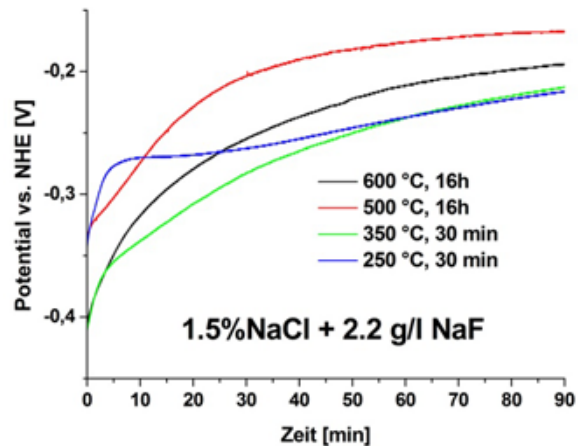


Abbildung 85: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 1,5 Gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid.

Bei Verdoppelung der Natriumfluoridkonzentration auf 4.4 g/l (entspricht 2000 ppm Fluorid) flacht der Verlauf der meisten Kurven ab, wie in Abbildung 86 und Abbildung 87 zu

erkennen ist. Eine Ausnahme stellt die bei 350 °C wärmebehandelte Probe dar, deren Ruhepotential im Verlauf von 90 Minuten auf ca. -0,3 V gegen NHE abfällt.

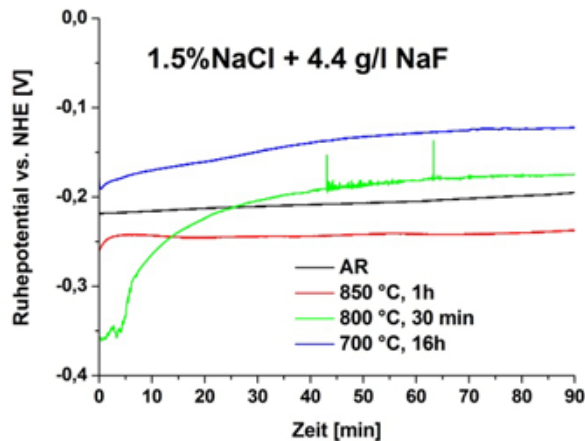


Abbildung 86: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 1,5 Gew% NaCl + 2000 ppm Fluorid. AR: Anlieferungszustand.

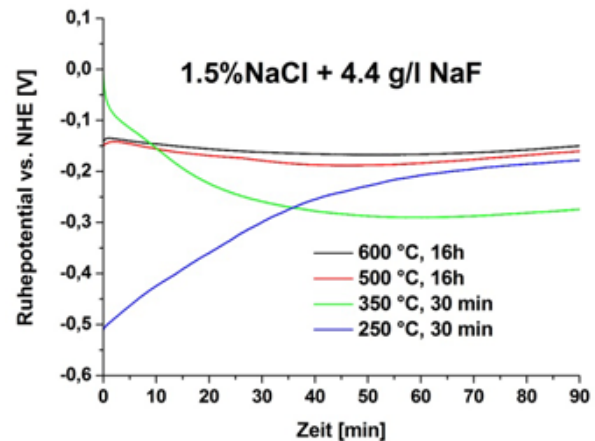


Abbildung 87: Ruhepotentialverläufe von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo in 1,5 Gew% NaCl + 2000 ppm Fluorid.

4.2.2 Stromdichte-Potentialkurven nach 90 Minuten Expositionszeit

Abbildung 88 zeigt Stromdichte-Potentialkurven verschiedener Wärmebehandlungszustände in 1,5 Gew% NaCl Lösung. Die Kurven haben einen sehr ähnlichen Verlauf. Alle Kurven erreichen nach kurzer Zeit ein Plateau bei ca. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und verändern bis auf einen Peak bei ca. 2 V gegen NHE ihre Stromdichte nicht mehr. Dasselbe Verhalten kann auch für die bei 600, 500, 350 und 250 °C wärmebehandelten Proben beobachtet werden (Abbildung 89). Dieses Verhalten lässt sich durch eine hohe Passivität des Werkstoffs erklären. Trotz der hohen Polarisierung findet keine signifikante Korrosion des Werkstoffs statt. Der Peak bei 2 V kann für viele Titanlegierungen angetroffen werden und wird in der Literatur unterschiedlich begründet. Eine Argumentation ist die Oxidation von verbliebenem Ti^{3+} im Passivfilm zu Ti^{4+} , besser gesagt von Ti_2O_3 zu TiO_2 [56]. Der Grund hierfür sind Sauerstoffstellen im Passivfilm [57]. Versuche zur Aufklärung dieses Sachverhalts wurden durchgeführt, sind jedoch nicht eindeutig, da zwar ein verringerter Anteil an Ti^{3+} sowie eine damit einhergehende Verringerung des n-halbleitenden Charakters gezeigt wird, jedoch aufgrund der Polarisierung auch neues Oxid gewachsen wird, welches die Resultate verändern kann [58]. Ein weiteres Argument wäre eine einsetzende Sauerstoffentwicklung aufgrund von Wasserzersetzung. Hier ist jedoch fraglich, warum die Stromdichte innerhalb kurzer Zeit wieder abflacht.

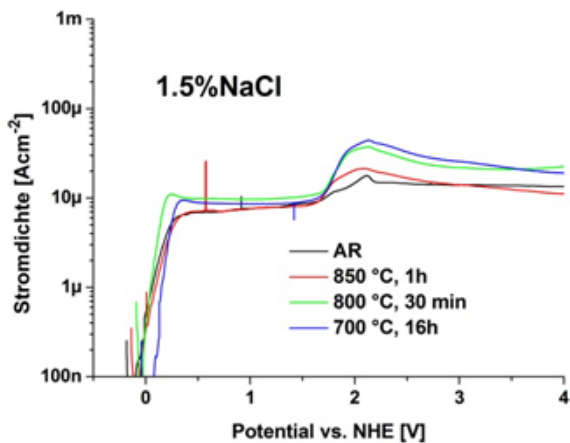


Abbildung 88: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 1,5 Gew% NaCl nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s. AR: Anlieferungszustand.

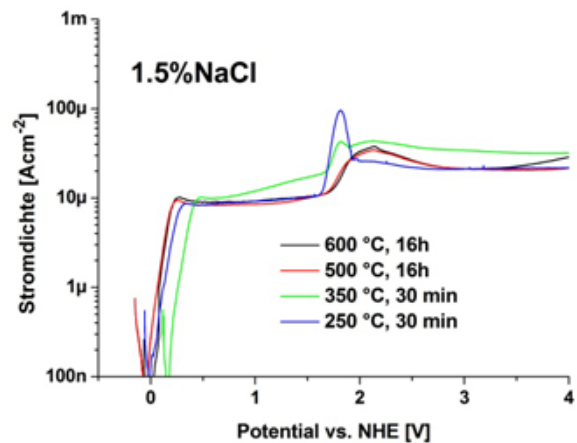


Abbildung 89: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 1,5 Gew% NaCl nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s.

In 16 % HCl zeigen die Proben im Anlieferungszustand sowie 850 und 800 °C ein sehr ähnliches Verhalten (Abbildung 90). Die Probe bei 700 °C Wärmebehandlung zeigt einen sehr niedrigen Strom bis hin zu einem Potential von ca. 0,9 V gegen NHE. Dann findet ein Sprung statt und die Stromdichte erreicht einen ähnlichen Wert wie die anderen Wärmebehandlungszustände. Dies ist durch ein fehlerhaftes Umschalten der Messbereiche des Potentiostaten erklärbar, was passieren kann, wenn die Stromdichten sehr niedrig sind. Im Gegensatz zu den Messungen in NaCl zeigen bei ca. 2 V gegen NHE nun mehrere Peaks und kein Einzelpik mehr. Die Stromdichten sind ebenfalls über den gesamten Messbereich etwas erhöht im Vergleich zu NaCl. Bei Betrachtung von Abbildung 91 fällt auf, dass die Proben mit 500 °C, 350 °C und 250 °C ebenfalls einen ähnlichen Verlauf haben, jedoch die Probe bei 600 °C ein Aktivmaximum bei etwa -0,2 V gegen NHE aufweist. Hier kann deutlich von aktiver Korrosion der Probe ausgegangen werden, was auf den hohen Anteil an α -Phase und deren verringerten Anteil an Molybdän zurückzuführen ist.

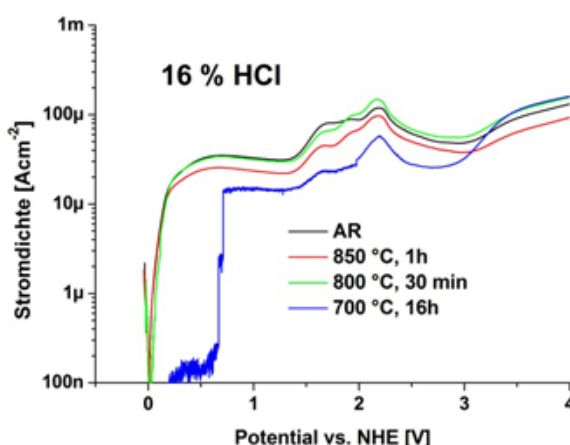


Abbildung 90: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 16 % HCl nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s. AR: Anlieferungszustand.

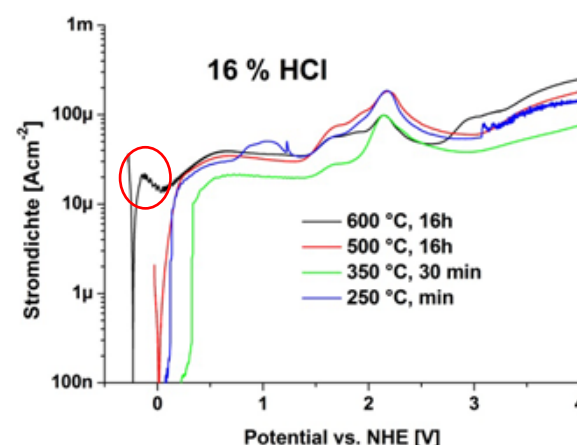


Abbildung 91: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 16 % HCl nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s. Aktivpeak bei 600 °C, 16h.

In 0,5 molarer Schwefelsäure zeigen sich ebenfalls für alle Wärmebehandlungsvarianten keine auffälligen Kurvenverläufe (Abbildung 92 und Abbildung 93). Einzig ein Peak bei der mit 350 °C behandelten Probe bei ca. 0,9 V gegen NHE sticht heraus. Eine mögliche Erklärung bietet das Vorhandensein von sogenannten High Density Inclusions, HDI. Dies sind Einschlüsse mit hohem Molybdängehalt, die gelegentlich nach dem Anschleifen auf der Oberfläche freigelegt werden. Die Einschlüsse bilden sich, weil geringe Teile des höherschmelzenden Molybdäns nicht vollständig mit der Titanmatrix gemischt werden.

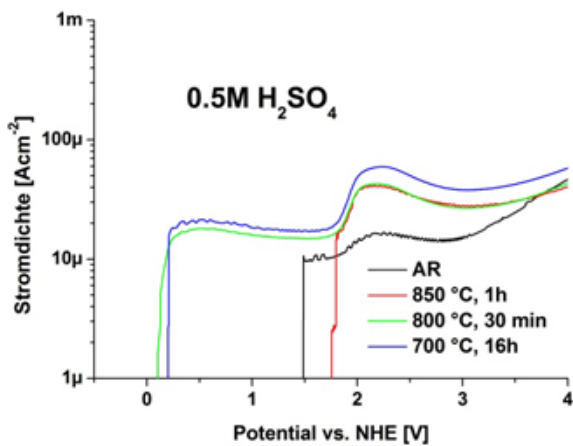


Abbildung 92: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 0,5 M Schwefelsäure nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s. AR: Anlieferungszustand.

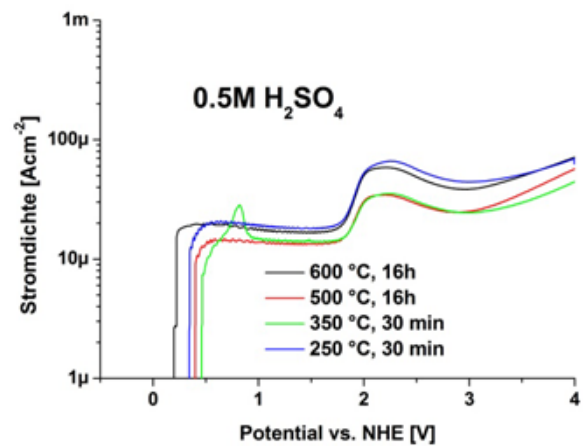


Abbildung 93: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 0,5 M Schwefelsäure nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s.

Abbildung 94 und Abbildung 95 zeigen die verschiedenen Wärmebehandlungen in 0,1 M Natronlauge. Die Kurven verlaufen beinahe identisch zu denen in 1,5 Gew% NaCl, jedoch ist der Peak zu leicht positiveren Werten hin verschoben und mit Stromdichten von ca. 100 μA/cm² auch deutlicher ausgeprägt.

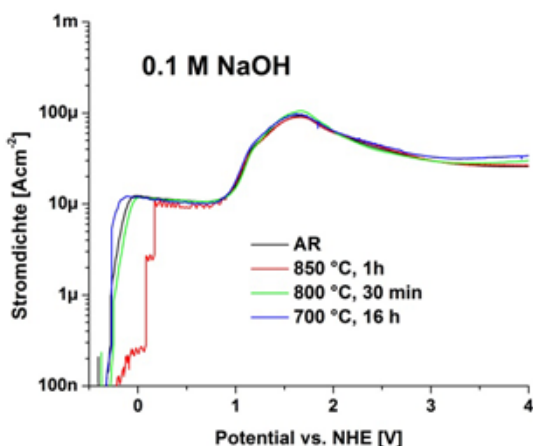


Abbildung 94: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 0,5 M Natronlauge nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s. AR: Anlieferungszustand.

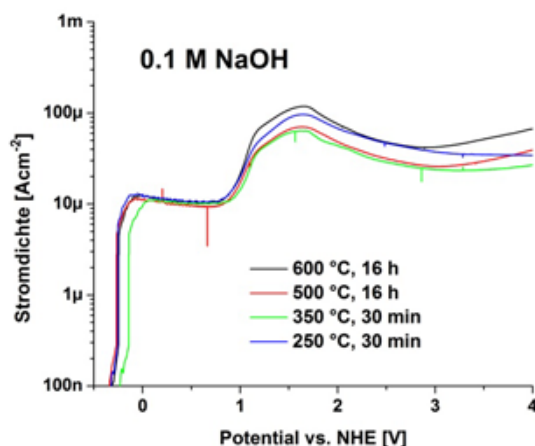


Abbildung 95: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 0,5 M Natronlauge nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s.

Bei einem Vergleich der Peakpositionen des „2V-Peaks“ für die bei 800 °C für 30 min wärmbearbeitete Probe kann eine Abhängigkeit der Peakposition vom pH-Wert der Lösung beobachtet werden. Abbildung 96 zeigt, dass bei hohen pH-Werten (NaOH) der Peak stark nach links verschoben ist, während er bei niedrigen pH-Werten (HCl) nach rechts verschoben ist. Der Wert für NaCl (neutral) liegt zwischen den beiden. Dies deutet darauf hin, dass das Phänomen mit der elektrochemischen Wasserzersetzung, in diesem Fall mit der Sauerstoffentwicklung, zu tun hat. Eine eindeutige Zuordnung des Phänomens ist auch deswegen schwierig, weil die Peakintensitäten bei allen Messungen stark schwanken.

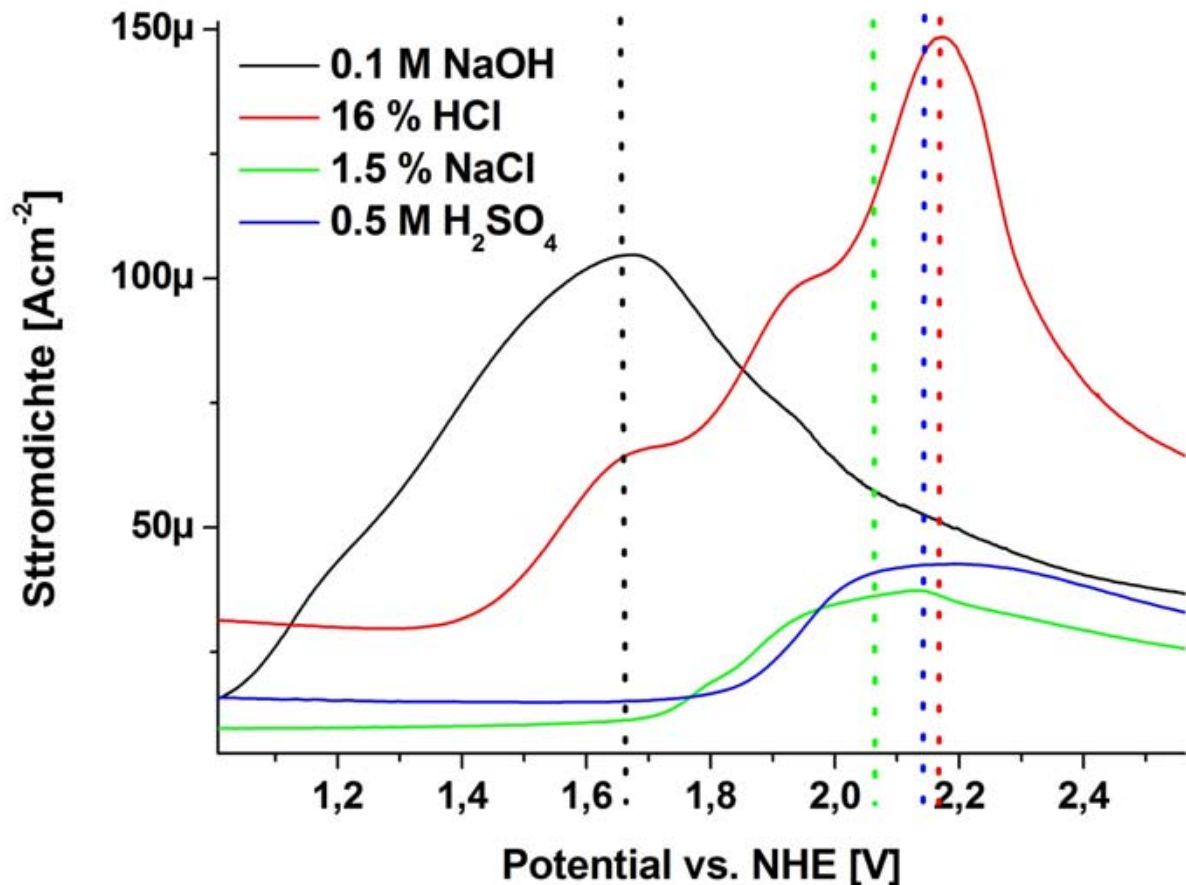


Abbildung 96: Vergleich der Position des "2V-Peaks" für Ti15Mo, 800 °C, 30 min, in verschiedenen Elektrolyten. Die Peakposition verändert sich entsprechend dem pH-Wert. Dies deutet darauf hin, dass elektrochemische Wasserzersetzung eine Rolle bei der Peakentstehung spielt. Die gestrichelten Linien markieren die ungefähren Peakpositionen, die nicht ganz eindeutig sind.

Die in Abbildung 97 und Abbildung 98 gezeigten Stromdichte-Potentialkurven von Ti15Mo in 1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄ Lösung weisen alle ein sehr ähnliches Verhalten auf. Sie verhalten sich über den gesamten Potentialbereich, trotz einer Erhöhung des NaCl Gehalts auf 5,8 Gew% und der Zugabe von Natriumsulfat gleich.

Durch Zugabe von Natriumfluorid steigen die Stromdichten von 10 µA/cm² in 1.5 Gew% NaCl (Abbildung 88) zu 200 bis 400 µA/cm² bei Zusatz von 2.2 g/l NaF (Abbildung 99, Abbildung 100). Die erhöhte Passivstromdichte deutet auf eine hohe Auflösungsgeschwindigkeit der Passivschicht hin, was durch die Reaktion von Fluorid mit der TiO₂-Oberfläche zu erklären ist. Des Weiteren kann ebenso ein Ausbleiben des 2V-Peaks beobachtet werden. Das zugesetzte Fluorid ist also in der Lage, die Oberflächenreaktion auf der TiO₂ Oberfläche zu verändern. Auffällig ist, dass alle Legierungen mit α-

Phasenausscheidung eine wesentlich geringere Stromdichte aufweisen, als solche mit hauptsächlich β -Phasenanteilen. In Abbildung 101 ist der Stromdichte-Potentialverlauf von Ti15Mo bei Verdoppelung der NaF Menge auf 4.4 g/l gezeigt. Für die hier gezeigten elektrochemischen Messungen wurde ein Abbruchkriterium von $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eingestellt.

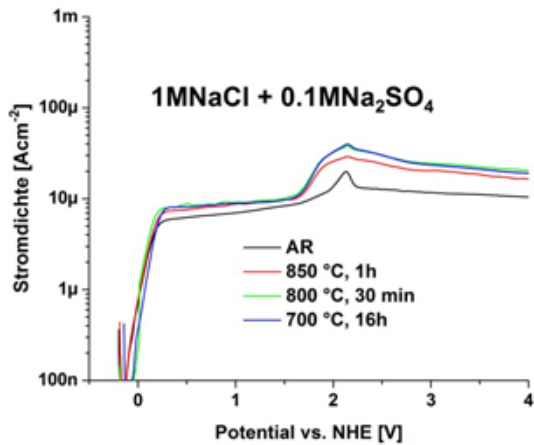


Abbildung 97: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 1 M NaCl + 0.1 M Na_2SO_4 nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s. AR: Anlieferungszustand.

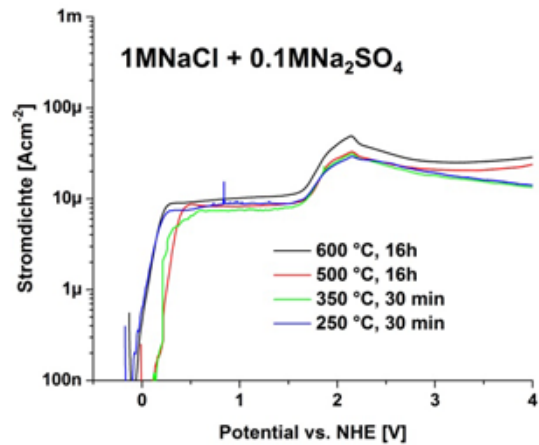


Abbildung 98: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 1 M NaCl + 0.1 M Na_2SO_4 nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s.

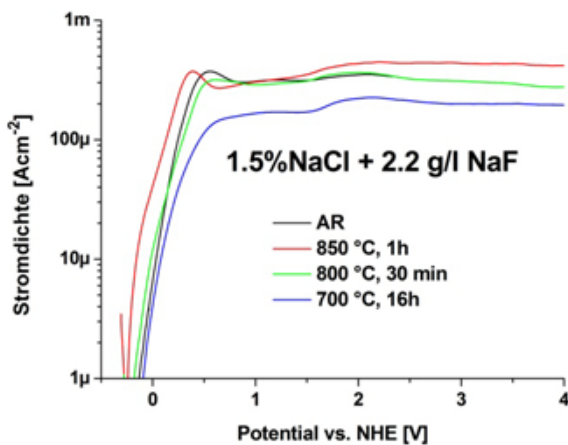


Abbildung 99: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 1,5 Gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s. AR: Anlieferungszustand.

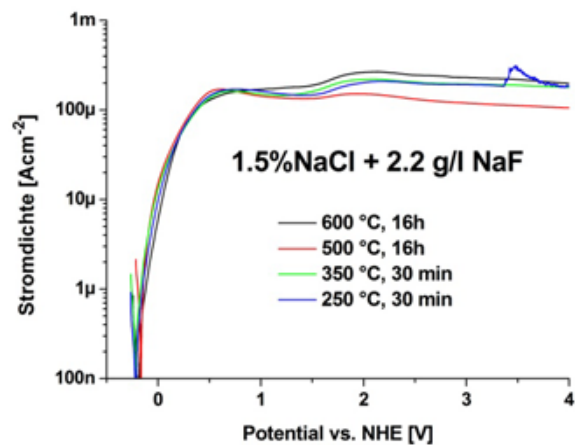


Abbildung 100: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 1,5 Gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s.

Während die Proben im Anlieferungszustand, 850 und 800 °C einen relativ steilen Anstieg zeigen und bereits bei Potentialen von ca. 0,3 V gegen NHE die Grenzstromdichte erreichen, wird diese Grenze von der Legierung die bei 700 °C für 16 Stunden wärmebehandelt wurde erst bei ca. 1,5 V gegen NHE erreicht. Im Falle der bei 600, 500, 350 und 250 °C wärmebehandelten Proben wird bei allen Proben die Grenzstromdichte von

500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erst bei 1,5 V gegen NHE erreicht (Abbildung 102). Die Resultate korrelieren mit den Messungen bei 2.2 g/l Natriumfluorid.

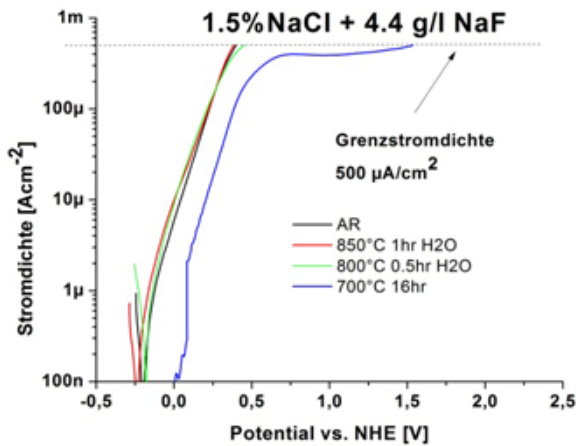


Abbildung 101: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 1,5 Gew% NaCl + 2000 ppm Fluorid nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s. AR: Anlieferungszustand.

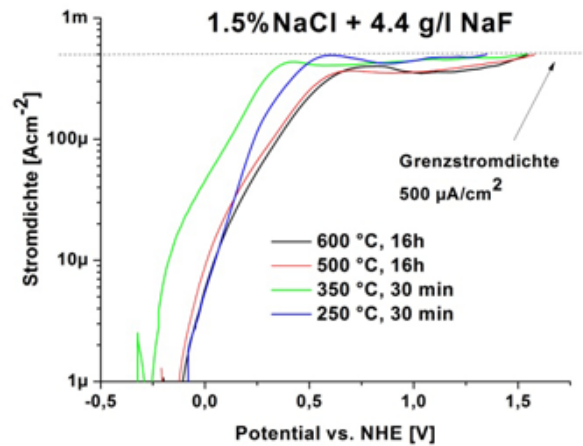


Abbildung 102: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 1,5 Gew% NaCl + 2000 ppm Fluorid nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub 1 mV/s.

4.2.3 Cyclovoltammetrie in NaCl und NaF Lösung

Die Proben 600 °C, 16 Stunden und 250 °C, 30 min zeigen nach 30 Minuten Exposition in 1.5 % NaCl im Cyclovoltammogramm ein ähnliches Verhalten bei 50 und 500 mV/s Vorschub (Abbildung 103, Abbildung 104). Aufgrund des höheren Ladestroms für die elektrische Doppelschicht sind die Stromdichten für 500 mV/s Vorschub erhöht. Für beide Materialien zeigt sich ein erster Zyklus (mit Pfeilen markiert) mit hohen Stromdichten, während schon im zweiten Zyklus fast kein Strom mehr fließt, da der Passivierungsvorgang abgeschlossen ist.

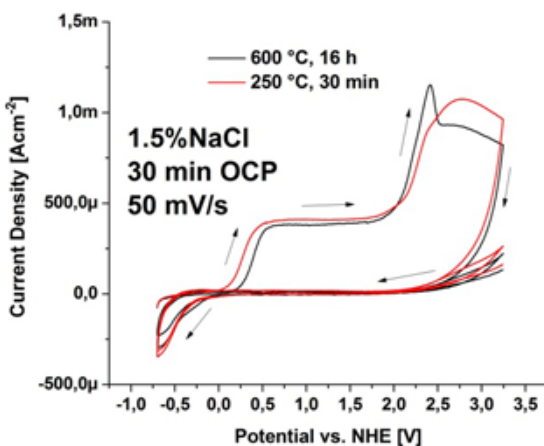


Abbildung 103: Vergleich der Cyclovoltammogramme von Ti15Mo 600 °C, 16h und Ti15Mo 250°C, 30 min in 1.5 % NaCl. Vorschub: 50 mV/s.

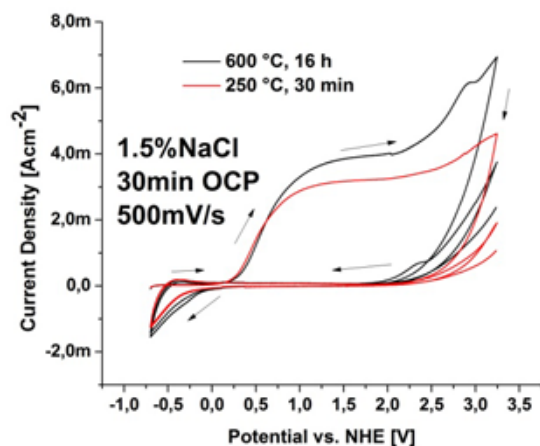


Abbildung 104: Vergleich der Cyclovoltammogramme von Ti15Mo 600 °C, 16h und Ti15Mo 250°C, 30 min in 1.5 % NaCl. Vorschub: 500 mV/s.

Bei Zugabe von 2.2 g/l NaF zeigen sich in den Cyclovoltammogrammen erhöhte Stromdichten im Vergleich zu reiner NaCl Lösung (Abbildung 105, Abbildung 106). Besonders auffällig ist, dass auch im zweiten und dritten Zyklus noch hohe Stromdichte erreicht werden, was darauf schließen lässt, dass aufgrund des Fluorids der Passivierungsvorgang stark erschwert ist und das Oxid etwas reaktiver ist als ohne Fluorid. In Abbildung 107 und Abbildung 108 ist der Vergleich des ersten und zweiten Zyklus von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden gezeigt. Hier kann klar die korrosive Wirkung von Fluorid erkannt werden, da im zweiten Zyklus im Falle von NaF Zugabe die Stromdichte immer noch sehr hoch ist, während für reine NaCl Lösung das Material ab dem zweiten Zyklus fast komplett passiv ist.

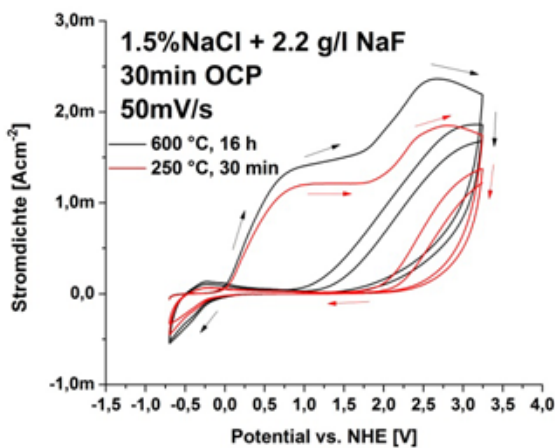


Abbildung 105: Vergleich der Cyclovoltammogramme von Ti15Mo 600 °C, 16h und Ti15Mo 250°C, 30 min in 1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF. Vorschub: 50 mV/s.

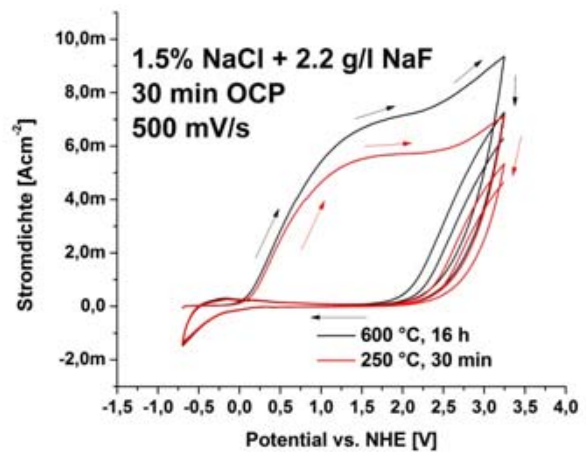


Abbildung 106: Vergleich der Cyclovoltammogramme von Ti15Mo 600 °C, 16h und Ti15Mo 250°C, 30 min in 1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF. Vorschub: 500 mV/s.

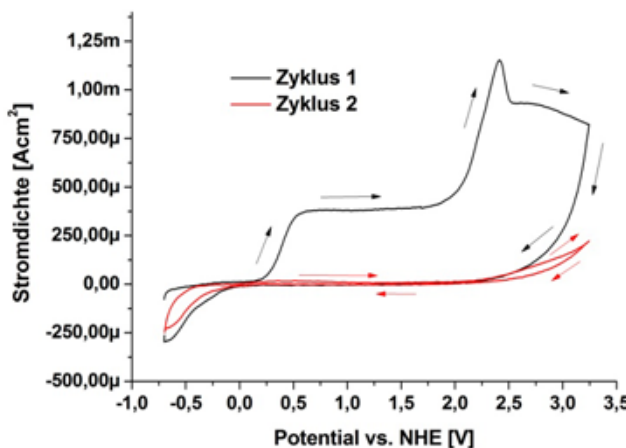


Abbildung 107: Erster und zweiter Zyklus des Cyclovoltammogramms von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden in 1.5 % NaCl. Vorschub: 50 mV/s.

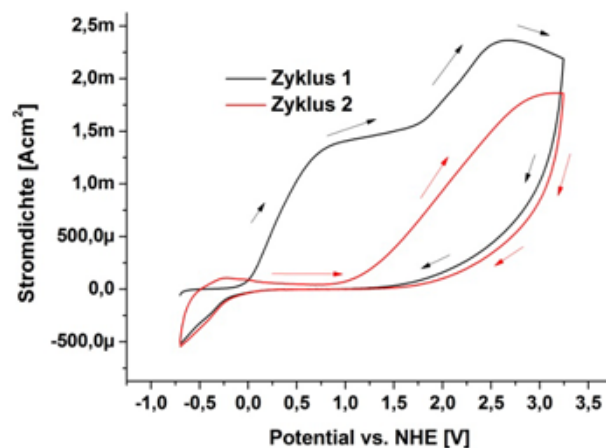


Abbildung 108: Erster und zweiter Zyklus des Cyclovoltammogramms von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden in 1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF. Vorschub: 50 mV/s.

4.3 Vergleich ausgewählter Wärmebehandlungen von Ti15Mo mit TiGr1

4.3.1 Stromdichte-Potentialkurven nach 90 min und 12 Stunden

Zwischen der 90 minütigen Auslagerung (Abbildung 109) und der 12 stündigen Auslagerung (Abbildung 110) in 1,5 Gew% NaCl ist aus Sicht der Stromdichte-Potentialkurven kein Unterschied zu erkennen. Auch TiGr1 kann in aus korrosionstechnischen Gründen nicht von Ti15Mo in 1,5 Gew% NaCl unterschieden werden.

Bei Exposition in 16 % HCl zeigt sich nach 90 minütiger Exposition eine leicht erhöhte Aktivität der α -Probe und eine hohe Aktivität von TiGr1 (Abbildung 111). Dies zeigt sich in einem kathodischeren Start der Polarisationskurve für TiGr1. Die bei 600 °C für 16 h behandelte Probe von Ti15Mo zeigt ebenfalls ein ähnliches Verhalten, wenn auch weniger ausgeprägt. Nach 12 Stunden in 16 % HCl zeigt die Probe aus TiGr1 ein deutliches Aktivmaximum mit anschließender Passivierung (Abbildung 112). Ebenso zeigt die α -Ti15Mo Probe einen deutlich erhöhten Passivstrom, was ebenfalls auf eine aktive Korrosion hindeutet.

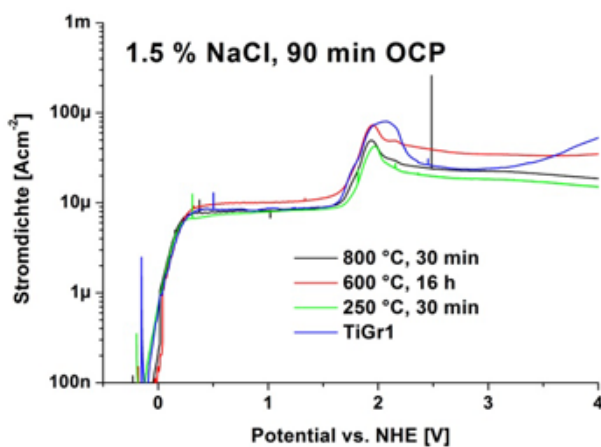


Abbildung 109: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo und TiGr1 in 1,5 Gew% NaCl nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub: 1 mV/s.

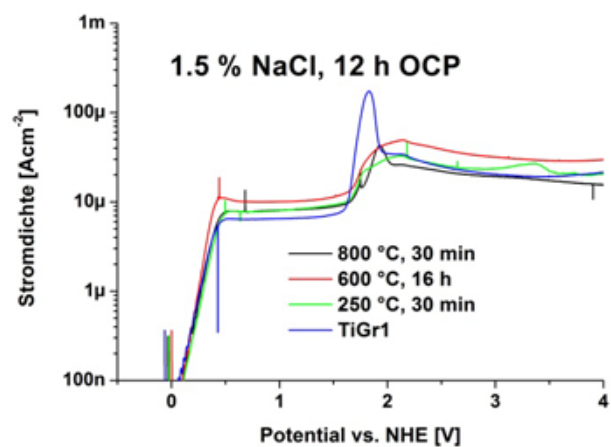


Abbildung 110: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo und TiGr1 in 1,5 Gew% NaCl nach 12 Stunden Expositionszeit. Vorschub: 1 mV/s.

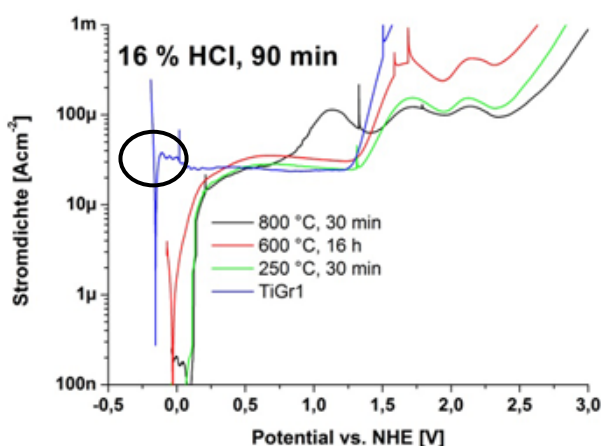


Abbildung 111: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo und TiGr1 in 16 % HCl nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub: 1 mV/s. Schwaches Aktivmaximum bei TiGr1.

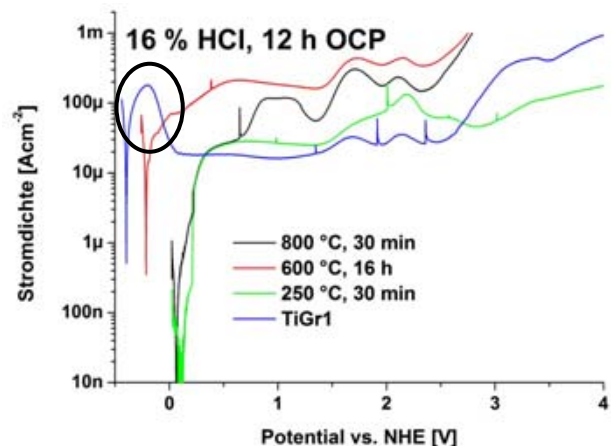


Abbildung 112: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo und TiGr1 in 16 % HCl nach 12 Stunden Expositionszeit. Vorschub: 1 mV/s. Starkes Aktivmaximum bei TiGr1.

Durch Zugabe von 2,2 g/l Natriumfluorid erhöhen sich die Passivstromdichten im Vergleich zu reiner NaCl Lösung deutlich auf ca. $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 90 Minuten und nach 12 Stunden (Abbildung 113 und Abbildung 114). Auffällig ist das langsamere Ansteigen des Stromes für TiGr1. Bei Verdoppelung des NaF Gehaltes erhöhen sich bei allen Proben die Passivstromdichten (Abbildung 115 und Abbildung 116). Auch hier zeigt sich ein langsames Ansteigen der Stromdichte für TiGr1. Die hohe Passivstromdichte bei allen Proben zeigt zum Einen an, dass keine aktive, flächige Korrosion herrscht. Zum anderen zeigt sie aber auch an, dass der erreichte Gleichgewichtszustand bei höheren Potentialen mit einer wesentlich höheren Auflösungsrate des Oxids verbunden ist, als beispielsweise in reiner NaCl Lösung. Die Erhöhung der Passivstromdichte ist ebenfalls aus der Literatur für Ti15Mo, aber auch für andere Titanlegierungen bekannt. S. Kumar erreicht bei etwa der Konzentration von 1000 ppm Fluorid Passivstromdichten von fast $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, was aber durch einen Vorschub von $1,67 \text{ mV}/\text{s}$ bedingt ist [59].

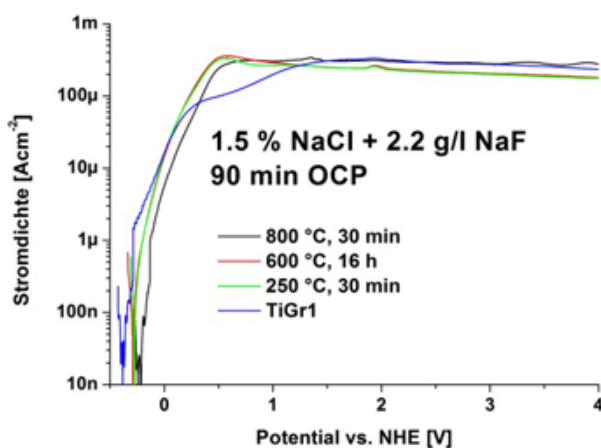


Abbildung 113: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo und TiGr1 in 1.5 Gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub: 1 mV/s.

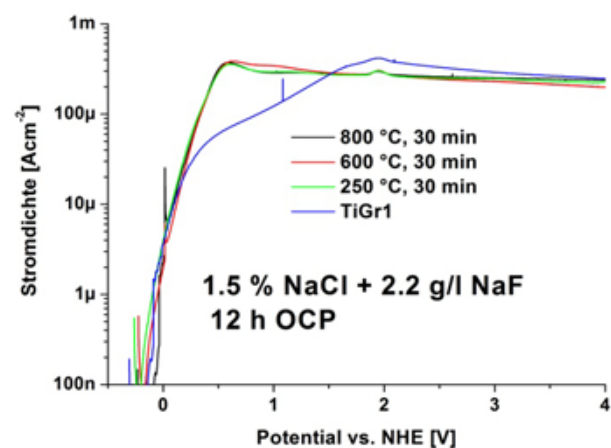


Abbildung 114: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo und TiGr1 in 1.5 Gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid nach 12 Stunden Expositionszeit. Vorschub: 1 mV/s.

Für die hier gezeigten Versuche wurde ein Abbruchkriterium von $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ verwendet. Hier wird auch ersichtlich, dass die Proben aus den Messungen in Abschnitt 4.2.2 (Seite 78, Abbildung 101 und Abbildung 102) nicht etwa einen Durchbruch zeigten, sondern lediglich einen leichten Aktivberg und sich bei höheren Potentialen in einen Quasipassivbereich begeben hätten.

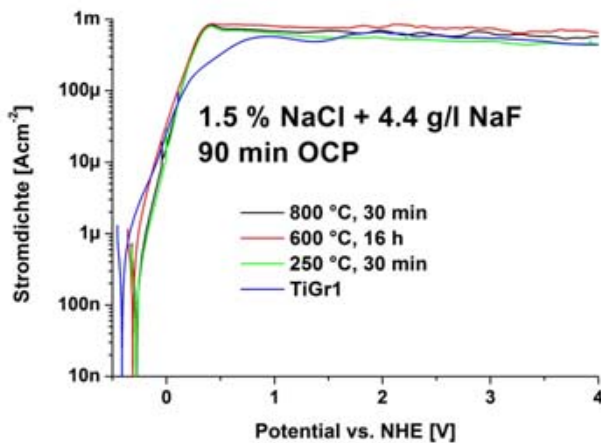


Abbildung 115: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo und TiGr1 in 1.5 Gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub: 1 mV/s.

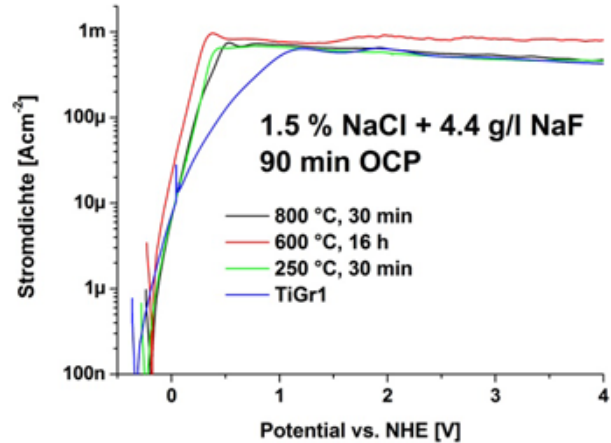


Abbildung 116: Stromdichte-Potentialkurven von verschiedenen Wärmebehandlungszuständen von Ti15Mo und TiGr1 in 1.5 Gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid nach 90 Minuten Expositionszeit. Vorschub: 1 mV/s.

4.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Impedanzspektren über 72 Stunden in 1,5 Gew% NaCl zeigen eine Passivierung des Werkstoffs (Abbildung 117). Abbildung 118 zeigt eine Vergrößerung des niederfrequenten Spektrums der Probe. Im Gegensatz zum Spektrum einer klassischen Randles-Zelle, wie sie in Abbildung 119 gezeigt ist, zeigt Ti15Mo in 1,5 Gew% NaCl einen breiten Peak bei der Phasenverschiebung und hat selbst bei Frequenzen von 1 mHz noch nicht den ansonsten waagerechten Bereich in dem der Polarisationswiderstand dominiert, erreicht. Es existieren in der Literatur sehr ähnliche Spektren von Ti15Mo in physiologischer Kochsalzlösung bei 37°C [60]. Insbesondere der Fakt, dass sich die erreichten Niederfrequenzwiderstände trotz der erhöhten Temperatur gleichen zeigt, dass aufgrund der hohen Passivität in Kochsalzlösung die Temperaturabhängigkeit nur sehr gering ist. Es kann daher immer nur eine Aussage getroffen werden, wie groß der Polarisationswiderstand mindestens ist. Impedanzspektren von hochpassiven Systemen werden oftmals trotz der ungenügend vorhandenen Daten gefittet. Dabei wird meist in der Randles Zelle die Kapazität durch ein Constant Phase Element (CPE) ersetzt, unter Umständen der Schaltkreis aber auch erweitert [60],[61]. Die Nyquistdarstellung der Kurven in Abbildung 120 zeigt aber deutlich, dass ein Fitten der Daten trotz einer Messung bis 1 mHz mit einem hohen Fehler behaftet wäre.

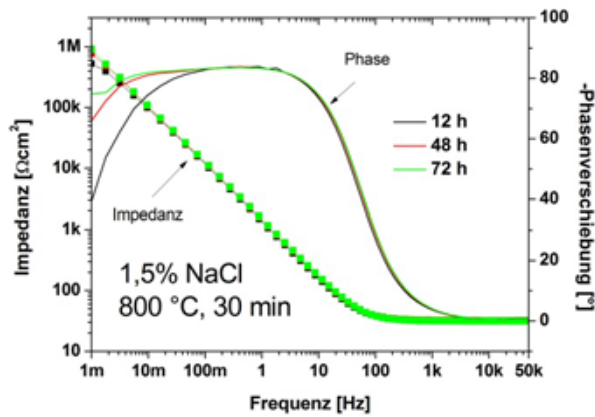


Abbildung 117: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, in 1,5 % NaCl über 72 Stunden.

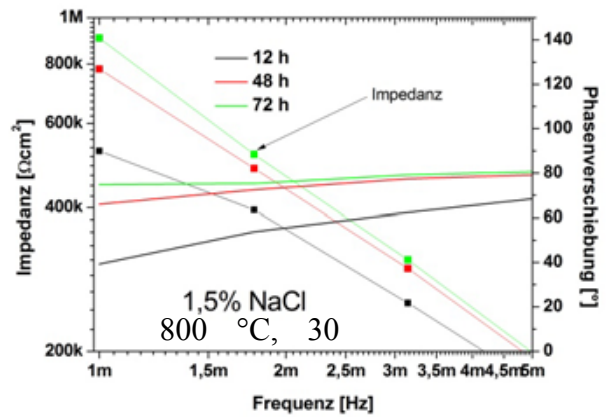


Abbildung 118: Vergrößerung des niederfrequenten Ausschnitts des Spektrums aus Abbildung 117. Auch wenn die Kurven nicht der einer klassischen Randles-Zelle entsprechen, zeigt die Erhöhung der Niederfrequenzimpedanz dass eine Passivierung stattfindet.

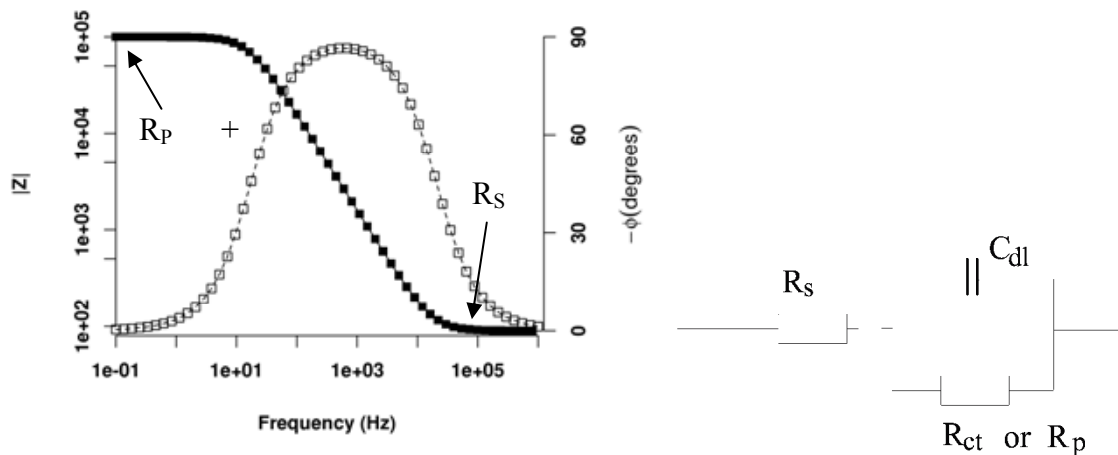


Abbildung 119: Equivalenten Schaltkreis zur Randles Zelle sowie das zugehörige EIS Spektrum. Die Kapazität beschreibt die elektrochemische Doppelschicht, R_s den Elektrolytwiderstand und R_p den Polarisationswiderstand, der invers proportional zur Korrosionsrate ist.

Die bei 600 °C für 16 Stunden wärmebehandelte Probe zeigt beinahe identische EIS Kurven zur β -Legierung, wie in Abbildung 121 gezeigt, daher kann sie von der Stabilität her, trotz des Vorhandenseins von α -Phase, als gleichwertig in 1,5 Gew% NaCl betrachtet werden.

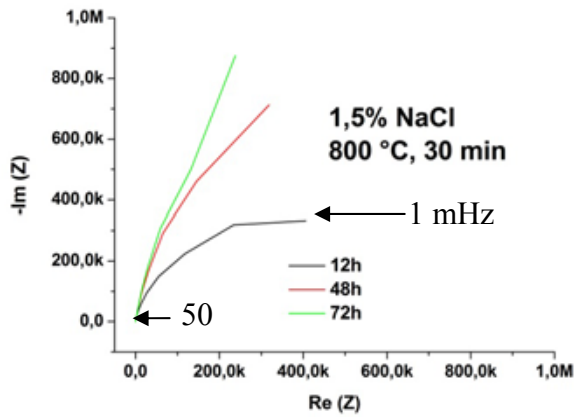


Abbildung 120: Nyquist Plot von Ti15Mo, 800 °C, 30 min, in 1.5 Gew% NaCl über 72 Stunden. Trotz der niedrigen Endfrequenz von 1 mHz reicht die Datenlage noch nicht für ein vernünftiges Fitten der Daten aus.

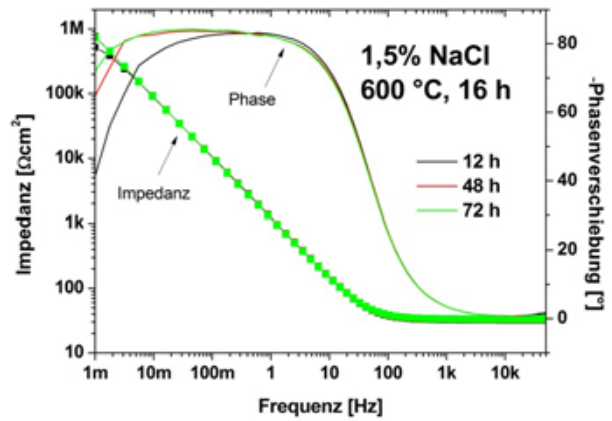


Abbildung 121: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16h, in 1,5 % NaCl über 72 Stunden.

Wie auch die Ti15Mo Varianten bei 800 °C und bei 600 °C zeigt die Wärmebehandlung bei 250 °C für 30 min ebenfalls keinen Einfluss auf das Verhalten in 1,5 Gew% NaCl Lösung, wie Abbildung 122 zeigt. Gleiches ist auch für die Legierung TiGr1 zu beobachten (Abbildung 123). Alle vier untersuchten Proben unterscheiden sich daher im Verhalten in 1,5 Gew% NaCl nicht.

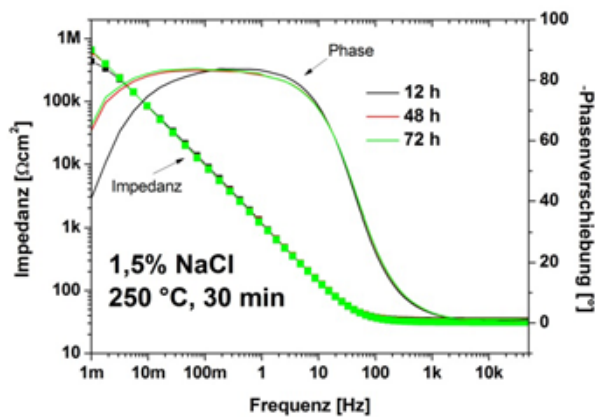


Abbildung 122: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 250 °C für 30 min, in 1,5 % NaCl über 72 Stunden

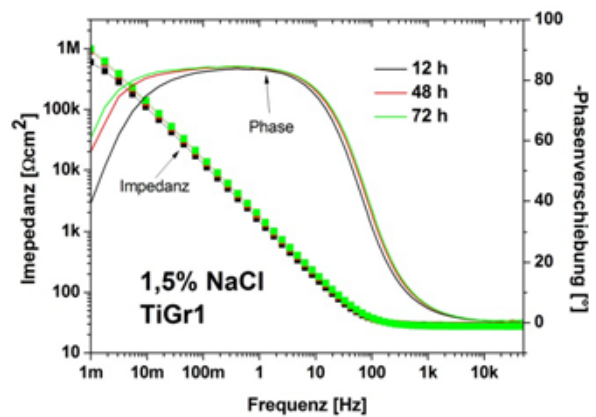


Abbildung 123: EIS Spektren von TiGr1 in 1,5 % NaCl über 72 Stunden

In 16 % HCl kann im EIS Spektrum ein deutlicher Unterschied zur NaCl Auslagerung erkannt werden, wie beispielsweise Abbildung 124 für die bei 800 °C wärmebehandelte Probe von Ti15Mo zeigt. Die Phasenverschiebung hat bei 1 mHz wesentlich kleinere Werte als in NaCl Lösung, ebenso die Impedanzwerte. Lag der Wert für 1 mHz nach 72 Stunden in 1.5 Gew% NaCl Lösung noch bei ca. 900 kΩcm², so liegt er in 16 % HCl nur noch bei ca. 50 kΩcm², was einer Verringerung um mehr als einen Faktor 10 entspricht. Trotz der verringerten Stabilität kann jedoch ein Gleichgewichtszustand beobachtet werden, da sich weder die Phasenverschiebung noch die Impedanz bei niederen Frequenzen über die Zeit signifikant unterscheiden. Im Gegensatz dazu zeigt die Auslagerung der bei 600 °C für 16 Stunden wärmebehandelten Probe eine deutliche Veränderung ihres Korrosionsverhaltens

über die Zeit (Abbildung 125). Nach 12 Stunden ist die Probe in einem sehr aktiven Zustand und zeigt einen Polarisationswiderstand von weniger als $500 \Omega\text{cm}^2$. Zwar steigt dieser über die Zeit noch auf bis etwa $4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ an, ist jedoch im Vergleich zur einphasigen β -Legierung deutlich niedriger.

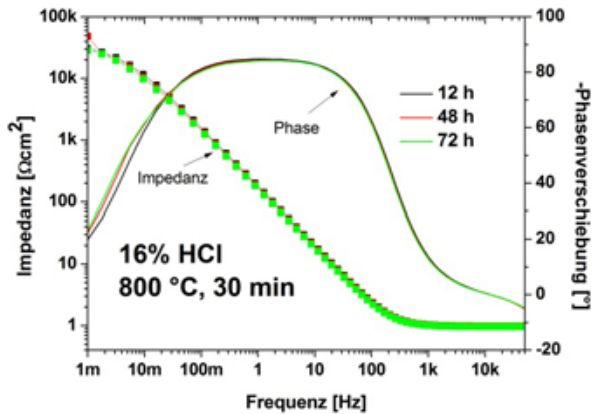


Abbildung 124: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, in 16 % HCl über 72 Stunden.

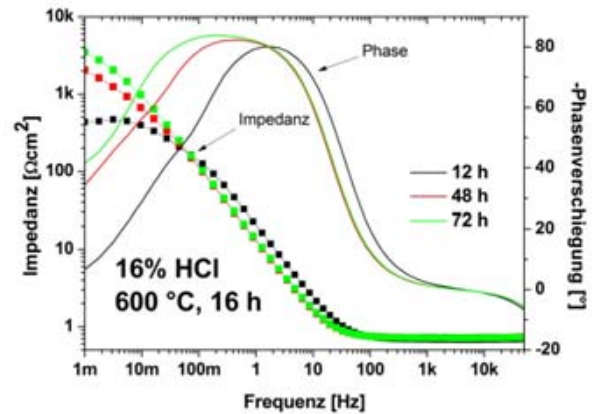


Abbildung 125: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 h, in 16 % HCl über 72 Stunden.

Die im Molybdängehalt deutlich reduzierte α -Phase führt also in 16 % HCl zu einer deutlich verringerten Stabilität der Probe. Die bei 250 °C für 30 Minuten wärmebehandelte Probe zeigt hingegen ein ähnliches Verhalten wie die β -Probe (Abbildung 126). Eine Messung an TiGr1 wurde hingegen abgebrochen, da es von Beginn der Messung an zu Wasserstoffentwicklung an der Probe kommt und eine Messung über einen Zeitraum von länger als 12 Stunden keinen Sinn macht, da die Probe sehr stark angegriffen wird. Vergleicht man die verschiedenen Varianten von Ti15Mo, wie in Abbildung 127 dargestellt, so ist deutlich zu erkennen, dass die α -Wärmebehandlung zu einer deutlich verringerten Stabilität der Probe im Vergleich zu einem β - oder ($\beta+\omega$)-Gefüge führt. Auch ist der deutlich schmalere Phasenverschiebungsspeak der bei 600 °C für 16 Stunden behandelten Probe zu beachten der darauf hindeutet, dass dort entweder ein sehr viel dünnerer Passivfilm vorliegt oder aber Lokalkorrosion stattfindet, was aufgrund der Zweiphasigkeit der Legierung zu vermuten ist. Dies wird im Abschnitt Raster-elektronenmikroskopie aufgeklärt.

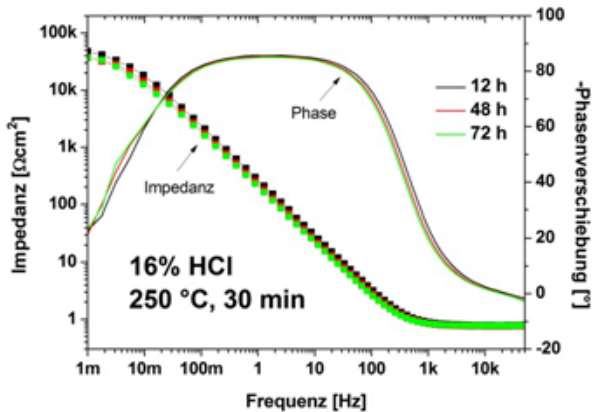


Abbildung 126: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 250 °C für 30 min, in 16 % HCl über 72 Stunden.

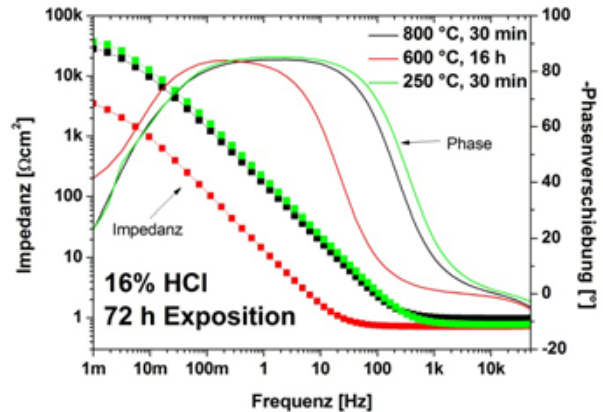


Abbildung 127: Vergleich der EIS Spektren von Ti15Mo, 800 °C 30 min, 600 °C 16h und 250 °C 30 min Wärmebehandlung nach 72 Stunden in 16 % HCl.

Die Probe 800 °C, 30 min verhält sich in 1,5 Gew% NaCl + 2,2 g/l Natriumfluorid (1000 ppm Fluorid) etwas stabiler als in 16 % HCl, wie Abbildung 128 darstellt. Die Impedanzwerte sind bei 1 mHz mit ca. 75 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ etwas höher als in 16 % HCl, jedoch deutlich niedriger als in 1.5 % NaCl ohne Fluoridzusatz. Im Gegensatz hierzu kann in Abbildung 129 beobachtet werden, dass die bei 600 °C für 16 Stunden behandelte Probe deutlich höhere R_p -Werte aufweist. Die Werte liegen nach 72 Stunden bei etwa 200 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$, jedoch kann hier ein über die Zeit abfallender Wert betrachtet werden.

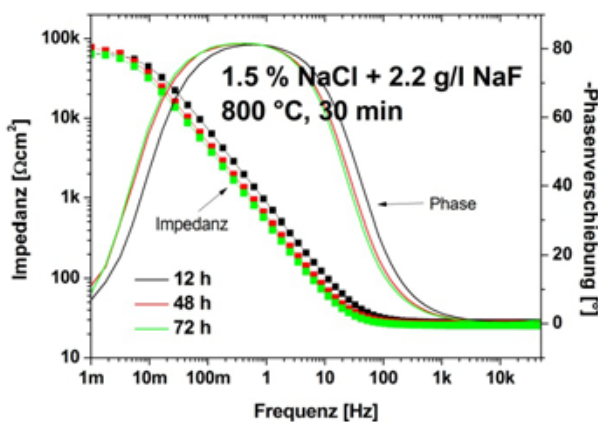


Abbildung 128: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, in 1.5 % NaCl + 1000 ppm Fluorid über 72 Stunden.

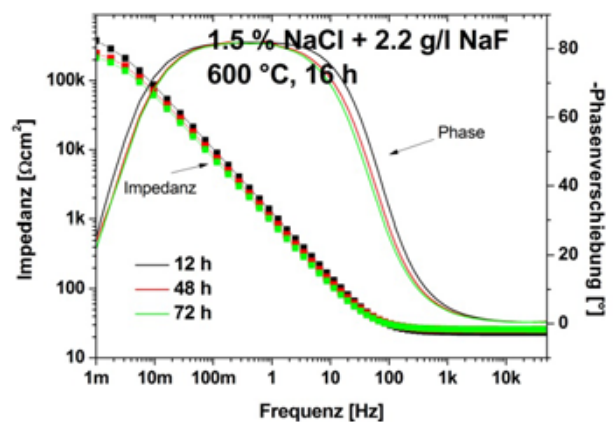


Abbildung 129: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 h, in 1.5 % NaCl + 1000 ppm Fluorid über 72 Stunden.

Ebenfalls ähnlich niedrige Werte für die Niederfrequenzimpedanz zeigt die ω -Probe in Abbildung 130. Besonders nach 12 Stunden zeigt sich ein Abknicken der Impedanzkurve, was auf induktive Beiträge des Korrosionssystems hinweist. Oftmals ist dieses Verhalten ein Indikator dafür, dass sich die Probe noch nicht in einem genügend stabilen Zustand befindet um die lange Messperiode des Messpunktes bei 1 mHz, die etwa 4000 Sekunden beträgt, bei einem stabilem Ruhepotential zu überdauern, was dann schließlich zu Messfehlern führt. Auch hier ist ein Absinken der Niederfrequenzimpedanzen über die Zeit zu beobachten. Im Gegensatz dazu verhält sich die Probe von TiGr1 ähnlich zur α -Ti15Mo Probe. Abbildung

131 zeigt die EIS Spektren über die Zeit für TiGr1. Auch hier erreichen die R_p -Werte nach 72 Stunden einen Wert von ca. 200 $k\Omega cm^2$.

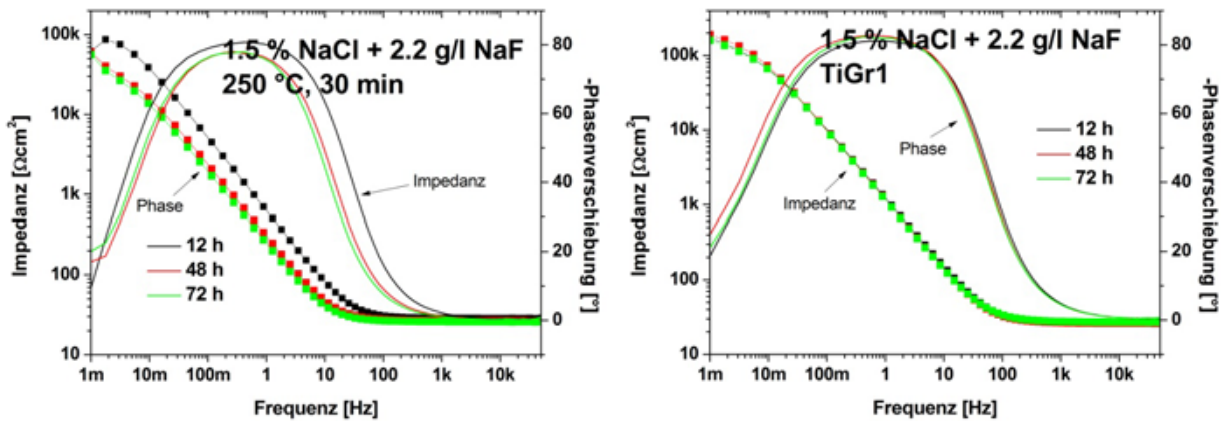


Abbildung 130: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 250 °C für 30 min, in 1.5 % NaCl + 1000 ppm Fluorid über 72 Stunden
 Abbildung 131: EIS Spektren von TiGr1 in 1.5 % NaCl + 1000 ppm Fluorid über 72 Stunden

Somit scheinen laut EIS Untersuchungen TiGr1 und die bei 600 °C für 16 Stunden wärmebehandelte Probe von Ti15Mo am stabilsten in 1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF. Ein Vergleich der Spektren der verschiedenen Proben nach 72 Stunden zeigt, dass die Polarisationswiderstände von TiGr1 sowie von α -Ti15Mo etwas mehr als das doppelte der beiden anderen Legierungen betragen (Abbildung 132).

Ein sehr ähnliches Verhalten zeigen die Proben von Ti15Mo auch bei Verdoppelung der Menge an NaF auf 4,4 g/l. Nach 72 Stunden Exposition zeigen alle Proben einen Polarisationswiderstand von knapp unter 100 $k\Omega cm^2$ (Abbildung 133 bis Abbildung 135). Wie Abbildung 136 zeigt, verhält sich TiGr1 im Vergleich dazu mit Polarisationswiderständen von etwas über 100 $k\Omega cm^2$ etwas stabiler, wie auch noch einmal in der vergleichenden Darstellung in Abbildung 137 zu sehen ist.

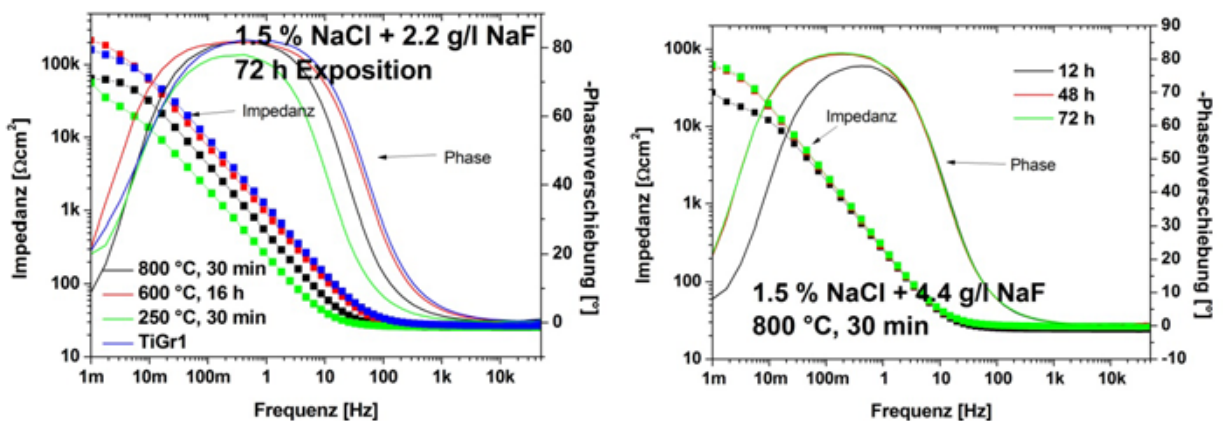


Abbildung 132: Vergleich der EIS Spektren von Ti15Mo wärmebehandelt bei 800 °C 30 min, 600 °C 16 h, 250 °C 30 min sowie TiGr in 1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF nach 72 Stunden Expositionszeit.
 Abbildung 133: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, in 1.5 % NaCl + 2000 ppm Fluorid über 72 Stunden

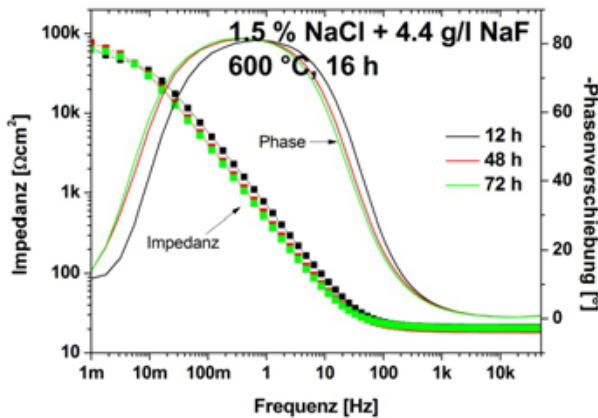


Abbildung 134: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden, in 1.5 % NaCl + 2000 ppm Fluorid über 72 Stunden.

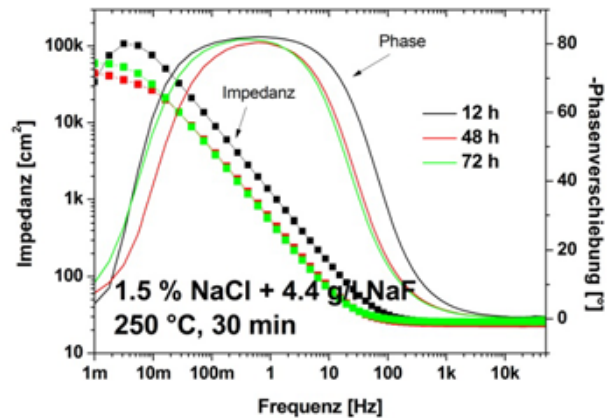


Abbildung 135: EIS Spektren von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 250 °C für 30 min, in 1.5 % NaCl + 2000 ppm Fluorid über 72 Stunden.

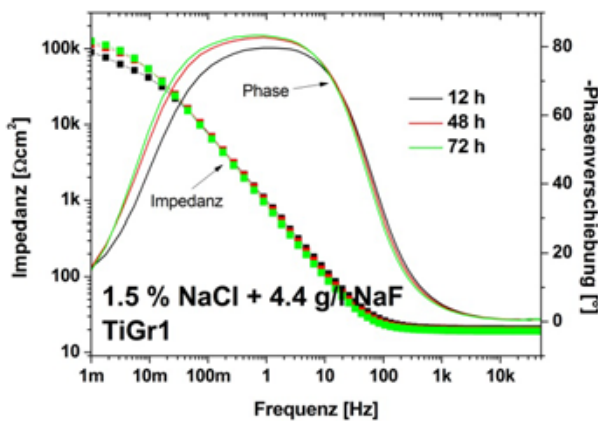


Abbildung 136: EIS Spektren von TiGr1 in 1.5 % NaCl + 2000 ppm Fluorid über 72 Stunden.

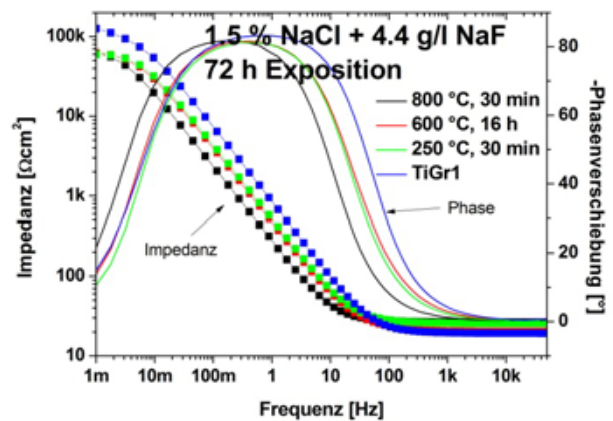


Abbildung 137: Vergleich der EIS Spektren von Ti15Mo wärmebehandelt bei 800 °C 30 min, 600 °C 16 h, 250 °C 30 min sowie TiGr in 1.5 % NaCl + 4.4 g/l NaF nach 72 Stunden Expositionszeit.

4.3.3 REM Aufnahmen nach 12 Stunden Exposition und Polarisation

Die Probe von Ti15Mo mit β -Gefüge zeigt in NaCl und HCl Lösung auch nach 12 Stunden Exposition und Polarisation bis 4 V gegen Normalwasserstoff keinen korrosiven Angriff im Vergleich zu einer unbelasteten Probe (Abbildung 138 bis Abbildung 140). Erst bei Zugabe von 2,2 bzw. 4,4 g/l NaF zeigt sich ein korrosiver Angriff auf der Probe, wie Abbildung 141 und Abbildung 142 zeigt. In 4,4 g/l NaF ist der Angriff aufgrund der Verdoppelung der Fluoridmenge stärker ausgeprägt.

Die bei 600 °C für 16 Stunden wärmebehandelte Probe zeigt ebenfalls keinen erkennbaren Angriff in 1,5 % NaCl Lösung (Abbildung 143), jedoch einen Angriff der α -Phase in 16 % HCl Lösung (Abbildung 144). Bei höheren Vergrößerungen kann man sehr gut erkennen, dass die β -Phase intakt bleibt, wie in Abbildung 145 dargestellt ist.

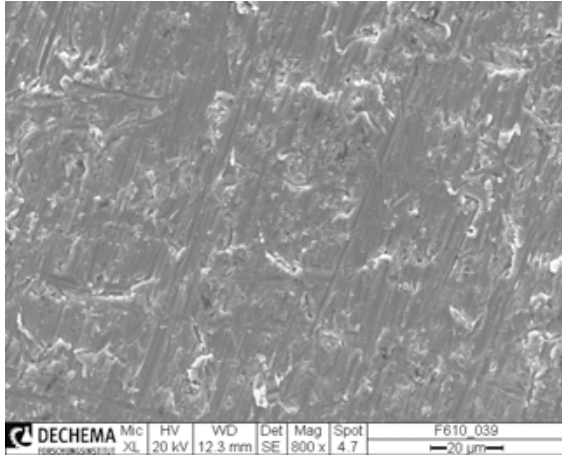


Abbildung 138: REM Aufnahme von Ti15Mo, 800 °C 30 min, vor Exposition in 1.5 % NaCl Lösung.

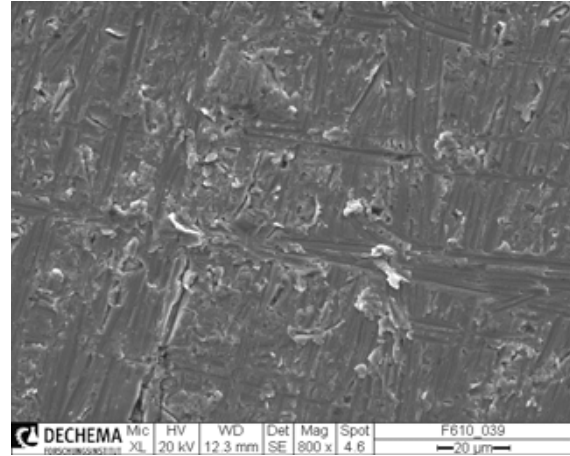


Abbildung 139: REM Aufnahme von Ti15Mo, 800 °C 30 min, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1.5 % NaCl Lösung. Die Oberfläche ist nicht angegriffen.

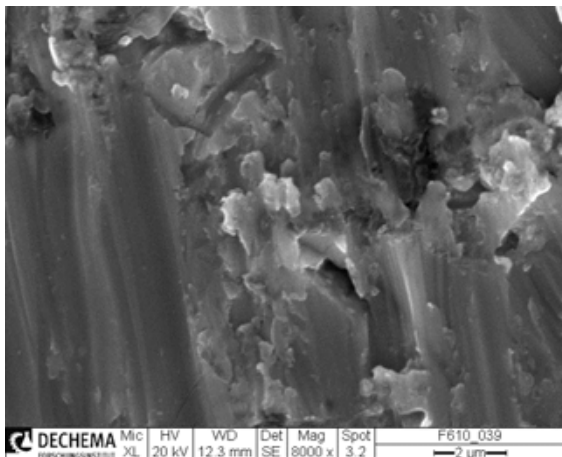


Abbildung 140: REM Aufnahme von Ti15Mo, 800 °C 30 min, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 16% HCl Lösung. Die Oberfläche ist nicht angegriffen.

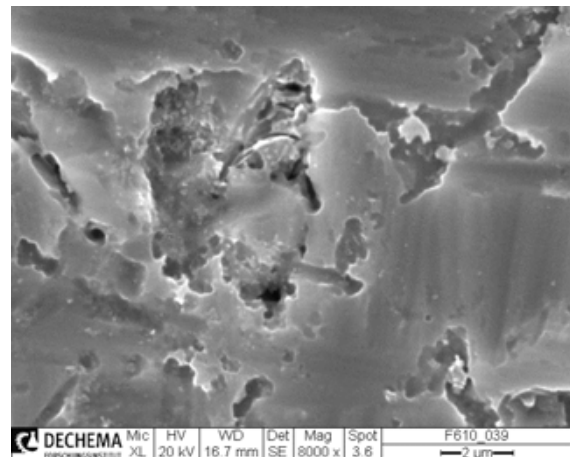


Abbildung 141: REM Aufnahme von Ti15Mo, 800 °C 30 min, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1,5 % NaCl + 2.2 g/l NaF Lösung. Die Oberfläche ist leicht angegriffen.

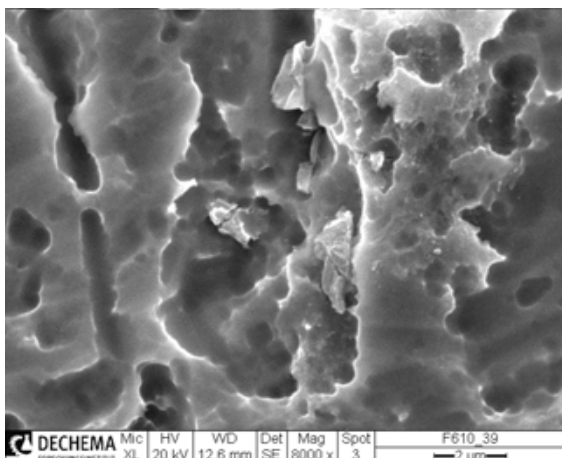


Abbildung 142: REM Aufnahme von Ti15Mo, 800 °C 30 min, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1,5 % NaCl + 4.4 g/l NaF Lösung. Die Oberfläche ist stärker angegriffen als bei Zusatz von 2.2 g/l NaF.

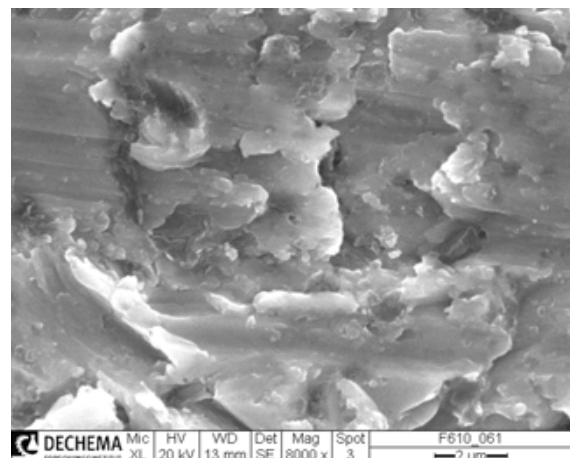


Abbildung 143: REM Aufnahme von Ti15Mo, 600 °C 16 h, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1.5 % NaCl. Es ist kein Angriff erkennbar.

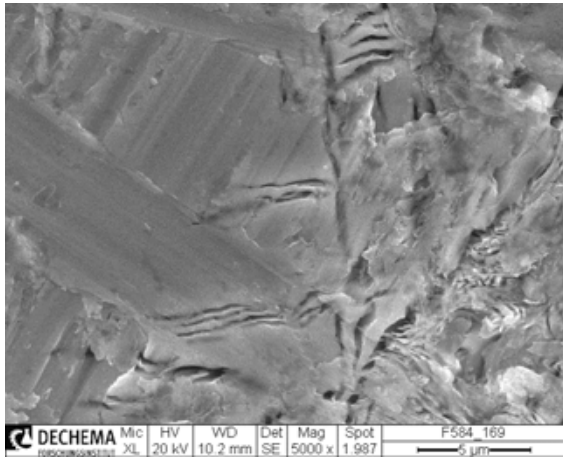


Abbildung 144: REM Aufnahme von Ti15Mo, 600 °C 16 h, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 16 % HCl.

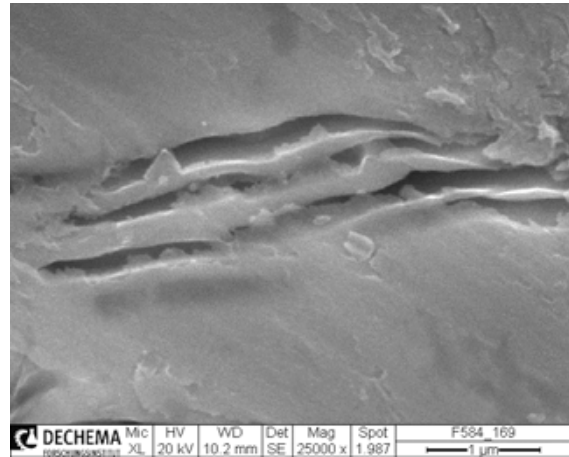


Abbildung 145: REM Aufnahme von Ti15Mo, 600 °C 16 h, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 16 % HCl, höhere Vergrößerung.

Bei Polarisation mit Zusatz von 2,2 g/l NaF hingegen kann sowohl ein leichter, flächiger Angriff auf der β -Phase als auch eine Auflösung der α -Phase beobachtet werden (Abbildung 146). Wird die zugesetzte Fluoridmenge verdoppelt, so kann nicht mehr zwischen den einzelnen Phasen unterschieden werden, da der Angriff flächig und sehr stark ausgeprägt ist (Abbildung 147).

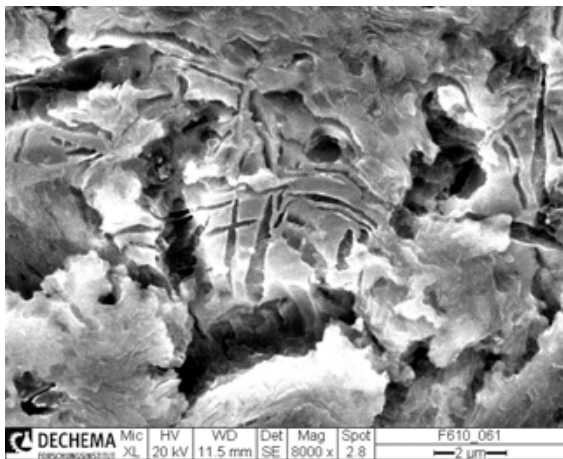


Abbildung 146: REM Aufnahme von Ti15Mo, 600 °C 16 h, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1,5 % NaCl + 2,2 g/l NaF. Lokaler Angriff der α -Phase und leicht flächiger Angriff.

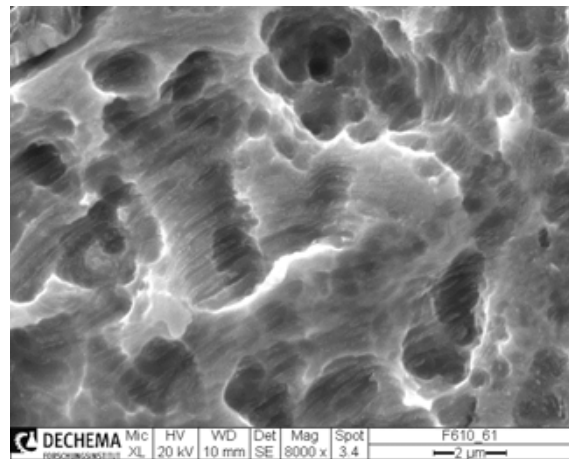


Abbildung 147: REM Aufnahme von Ti15Mo, 600 °C 16 h, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1,5 % NaCl + 4,4 g/l NaF. Flächiger, sehr starker Angriff der Probe.

Das Verhalten der bei 250 °C für 30 min wärmebehandelten Probe in allen Elektrolyten ist sehr ähnlich zu dem der β -Probe. Es findet kein sichtbarer Angriff der Probe in 1,5 % NaCl sowie 16 % HCl statt (Abbildung 148 und Abbildung 149). Bei Zugabe von 2,2 g/l NaF (Abbildung 150) kann ein leichter Angriff beobachtet werden, ebenso wie dies bei Zugabe von 4,4 g/l der Fall ist (Abbildung 151).

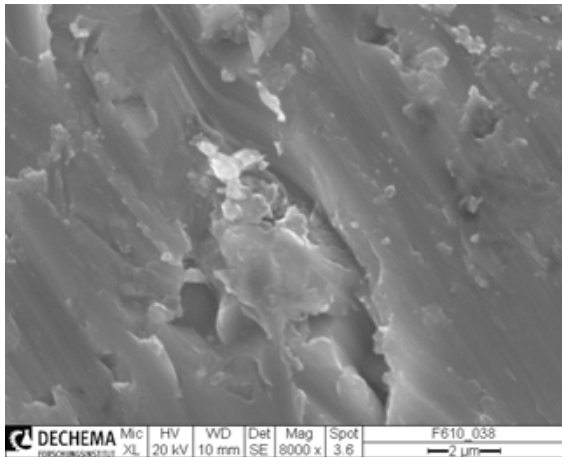


Abbildung 148: REM Aufnahme von Ti15Mo, 250 °C 30 min, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1.5 % NaCl. Keine Schäden am Material sichtbar.

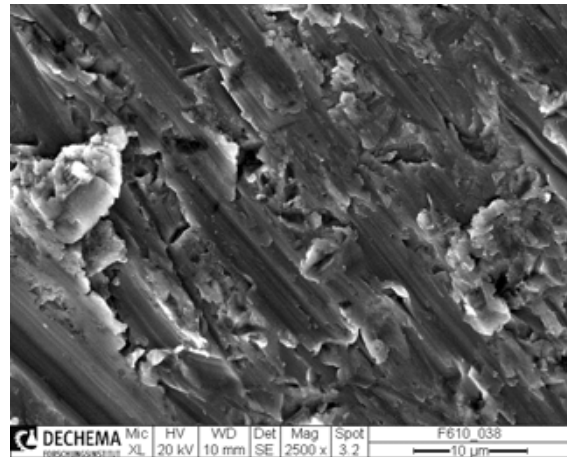


Abbildung 149: REM Aufnahme von Ti15Mo, 250 °C 30 min, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 16 % HCl. Keine Schäden am Material sichtbar.

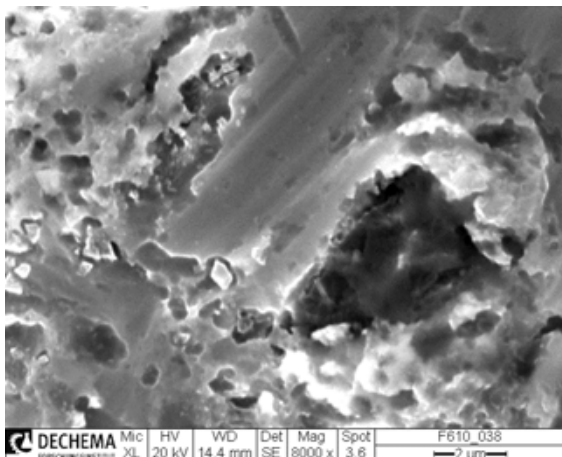


Abbildung 150: REM Aufnahme von Ti15Mo, 250 °C 30 min, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF. Leichte Korrosion der Oberfläche.

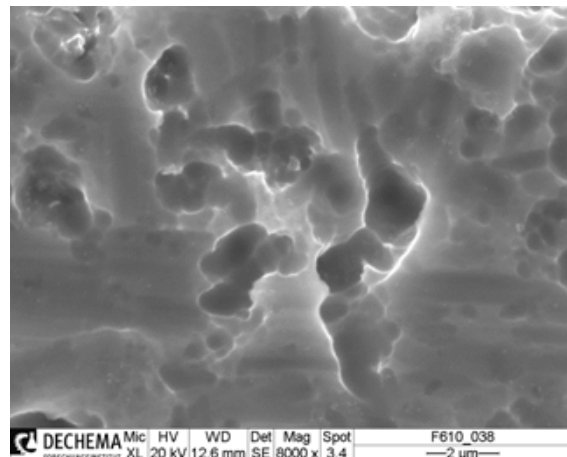


Abbildung 151: REM Aufnahme von Ti15Mo, 250 °C 30 min, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1.5 % NaCl + 4.4 g/l NaF. Leichte Korrosion der Oberfläche.

Das als Referenzmaterial getestete TiGr1 verhält sich stabil in 1,5 % NaCl (Abbildung 152), zeigt jedoch einen starken Materialangriff in 16 % HCl (Abbildung 154). Da das Material einphasig ist, kann auch im Gegensatz zu α -Ti15Mo kein selektiver Angriff einer Phase beobachtet werden. Trotz der Einphasigkeit zeigt sich jedoch eine sehr raue Topographie der Probe die auf einen nicht komplett flächigen Angriff schließen lässt. Im Vergleich dazu kann zwar sowohl in 1000 ppm Fluorid (Abbildung 154) als auch in 2000 ppm Fluorid (Abbildung 155) ein Angriff beobachtet werden, jedoch ist dieser weniger stark ausgeprägt als bei den Ti15Mo Legierungen.

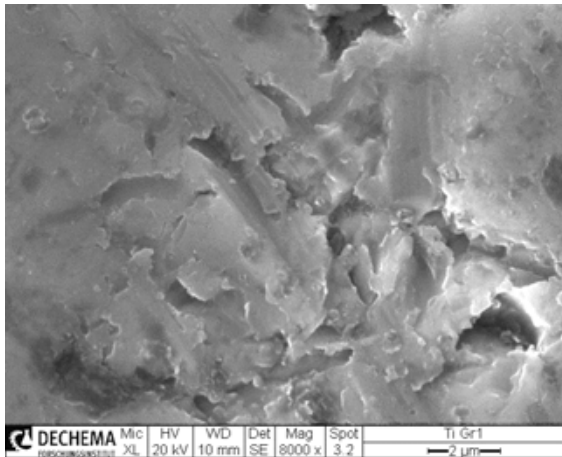


Abbildung 152: REM Aufnahme von TiGr1, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1.5 % NaCl. Keine Schäden am Material sichtbar.

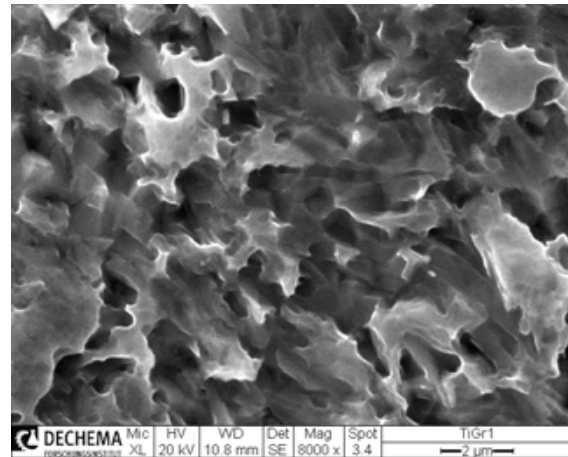


Abbildung 153: REM Aufnahme von TiGr1, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 16 % HCl. Starke Materialschädigung.

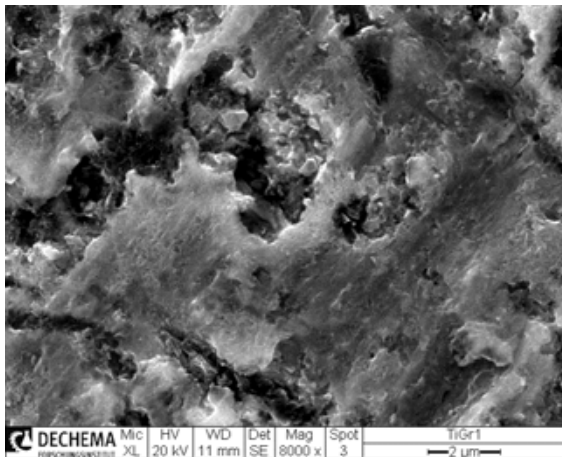


Abbildung 154: REM Aufnahme von TiGr1, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1.5 % NaCl + 2.2 g/l NaF. Leichte Schäden am Material sichtbar.

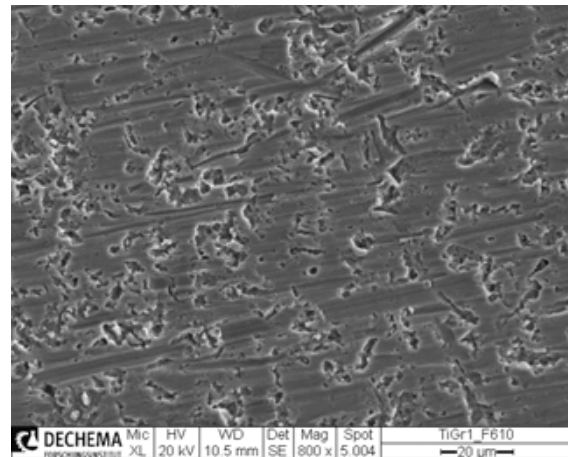
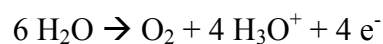


Abbildung 155: REM Aufnahme von TiGr1, nach 12 h Exposition und Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve in 1.5 % NaCl + 4.4 g/l NaF. Leichte Schäden auf der gesamten Oberfläche sichtbar.

4.3.4 REM Aufnahmen nach 72 Stunden Impedanzmessung

Die β -Probe zeigt in allen Medien keinerlei sichtbare Beschädigung der Oberfläche, auch in den Medien, in denen bei Polarisierung Korrosion sichtbar war und obwohl die Expositionszeit 72 Stunden betrug (Abbildung 156 bis Abbildung 159). Damit zeigt sich, dass die Polarisierung der Probe zu einer erhöhten, künstlich verstärkten Korrosion führt, wie dies durch Überspannung oft der Fall ist. Insbesondere nach 72 Stunden in Natriumfluorid kann keine signifikante Beschädigung der Oberfläche beobachtet werden. Hier besteht, abgesehen von der Überspannung bei Stromdichte-Potentialmessungen, vor allem darin ein Unterschied, dass bei hohen Potentialen aufgrund der Sauerstoffentwicklung an der Probe eine Ansäuerung des Mediums stattfindet.



Wird beispielsweise in einer NaCl Lösung mit hohen Überspannungen polarisiert, dann entsteht an der Anode HCl. Wird dies in NaF Lösung getan, so entsteht an der Anode in kleinen Mengen HF, die die Titanoberfläche wesentlich stärker angreift als das Fluoridion alleine [62]. Allerdings muss auch beachtet werden, dass sich die anfänglich lokal erhöhte Konzentration an H_3O^+ schnell aufgrund eines Konzentrationsgradienten vermischt und schließlich, bei genügender Konvektion des Mediums mit den an der Kathode gebildeten OH^- Ionen neutralisiert wird. Des Weiteren muss beachtet werden, dass aufgrund der hohen Passivität der Titanlegierungen und der gemessenen, sehr niedrigen Stromdichten keine nennenswerte Sauerstoffentwicklung stattfindet. Es war auch zu keinem Zeitpunkt eine Gasentwicklung an der Elektrode sichtbar.

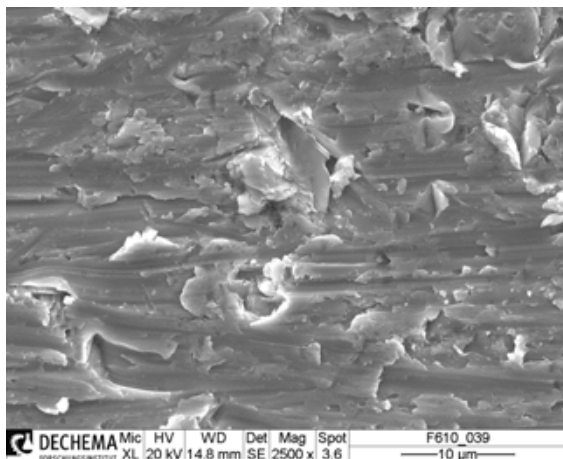


Abbildung 156: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl.

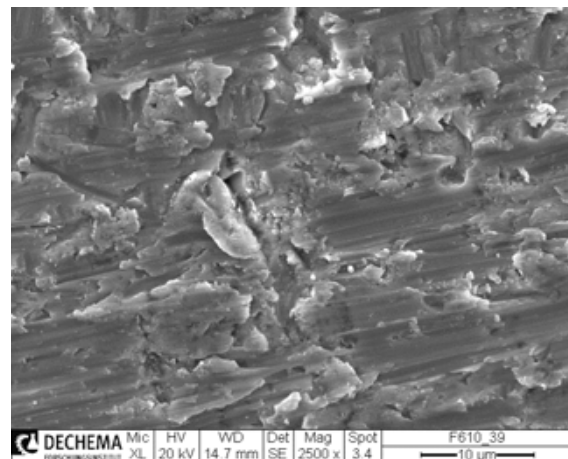


Abbildung 157: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, nach 72 h Exposition in 16 % HCl.

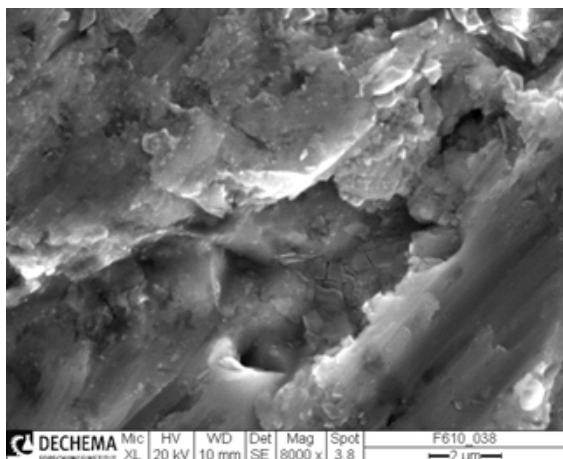


Abbildung 158: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl + 2,2 g/l NaF.

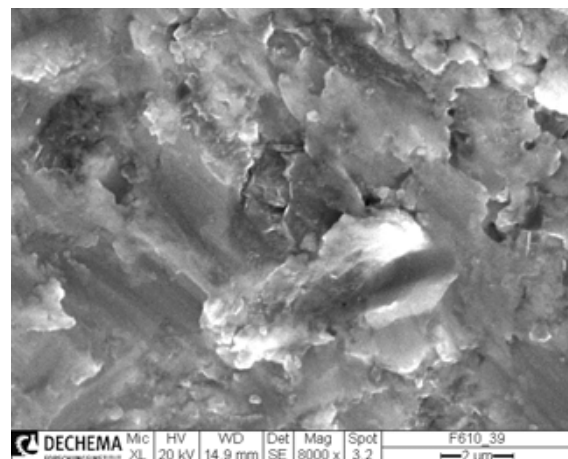


Abbildung 159: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl + 4,4 g/l NaF.

Ähnlich wie die β -Probe verhält sich auch die bei 600 °C für 16 Stunden wärmebehandelte Probe von Ti15Mo. In 1,5 % NaCl mit und ohne Zusatz von Fluorid kann keine signifikante Beschädigung der Oberfläche erkannt werden (Abbildung 160, Abbildung 162, Abbildung 163). Lediglich die Exposition in 16 % HCl zeigt wie auch die Polarisation einen lokalen Angriff der α -Phase (Abbildung 161).

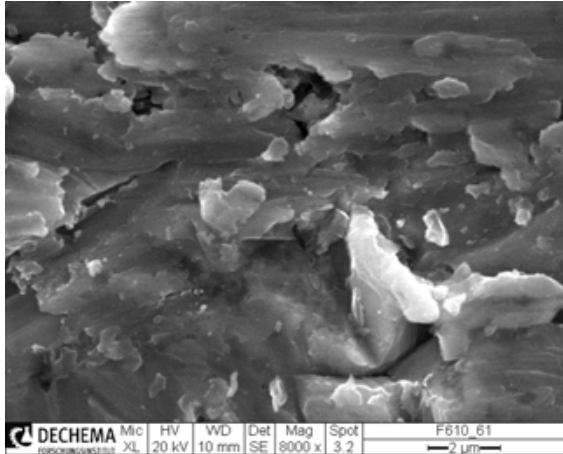


Abbildung 160: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl.

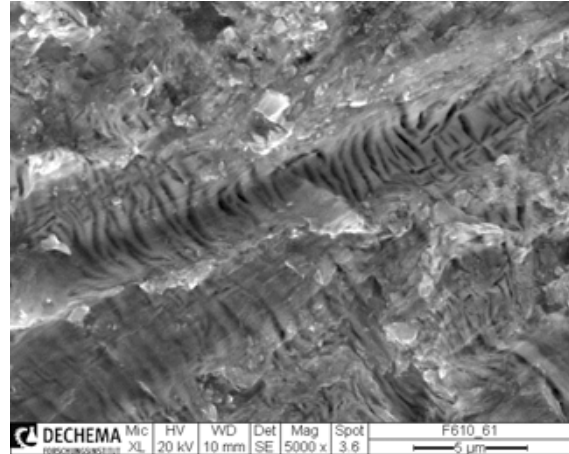


Abbildung 161: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden, nach 72 h Exposition in 16 % HCl. Lokale Korrosion der α -Phase.

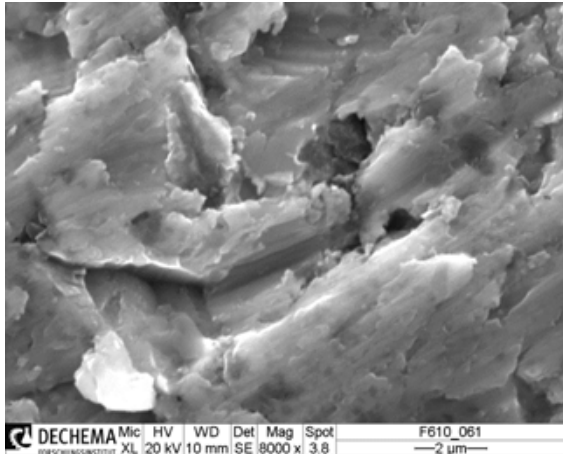


Abbildung 162: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl + 2,2 g/l NaF.

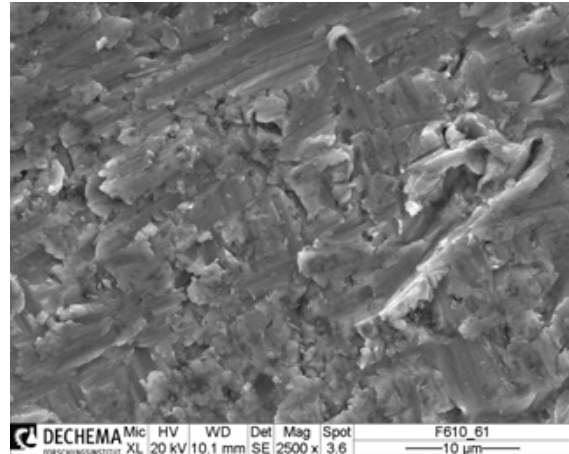


Abbildung 163: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl + 4,4 g/l NaF.

In 1,5 % NaCl (Abbildung 164), 16 % HCl (Abbildung 165) sowie mit Zusatz von 2,2 bzw. 4,4 g/l NaF (Abbildung 166 und Abbildung 167) kann auf der ω -Probe keine sichtbare Korrosion beobachtet werden. Die bei 250 °C für 30 Minuten wärmebehandelte Probe verhält sich wie in allen vorherigen Messungen identisch zur β -Probe.

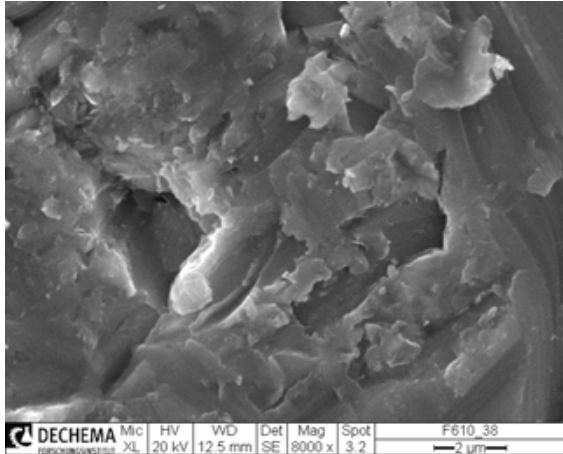


Abbildung 164: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 250 °C für 30 Minuten, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl.

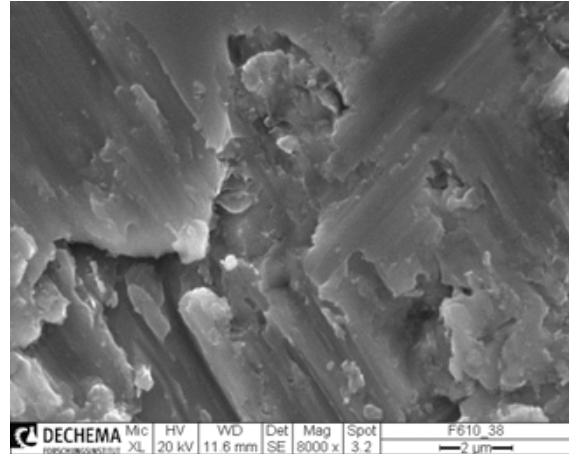


Abbildung 165: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 250 °C für 30 Minuten, nach 72 h Exposition in 16 % HCl.

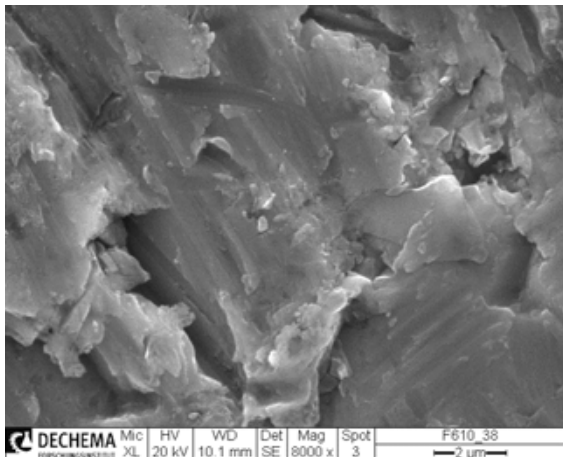


Abbildung 166: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 250 °C für 30 Minuten, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl + 2,2 g/l NaF.

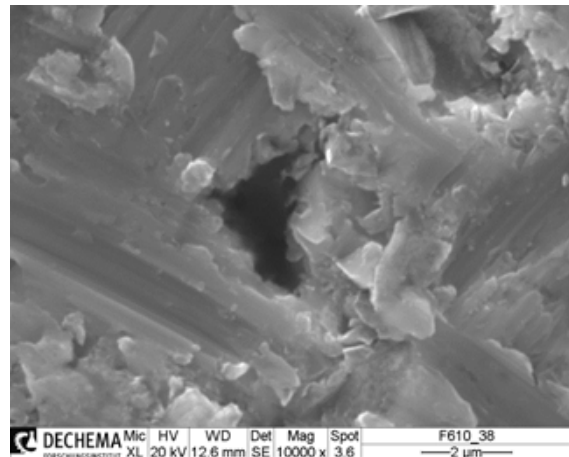


Abbildung 167: REM Aufnahme der Probe Ti15Mo, wärmebehandelt bei 250 °C für 30 Minuten, nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl + 4,4 g/l NaF.

Ein ähnliches Bild wie für β -Ti15Mo und ω -Ti15Mo zeigt auch TiGr1 nach 72 Stunden Exposition in drei Medien. Die Messung in HCl wurde nach 24 Stunden abgebrochen, da bereits ein Großteil der Probe sichtbar aufgelöst war. Sowohl in reiner NaCl Lösung (Abbildung 168) als auch mit Zusatz von NaF (Abbildung 169 und Abbildung 170) kann in normalen Vergrößerungen kein korrosiver Angriff festgestellt werden. Lediglich bei sehr hoher Vergrößerung kann eine leichte Aufrauung der Oberfläche erkannt werden, wie Abbildung 171 zeigt. Die feinen, faserartigen Gebilde auf der Oberfläche haben eine Breite von weniger als 100 nm.

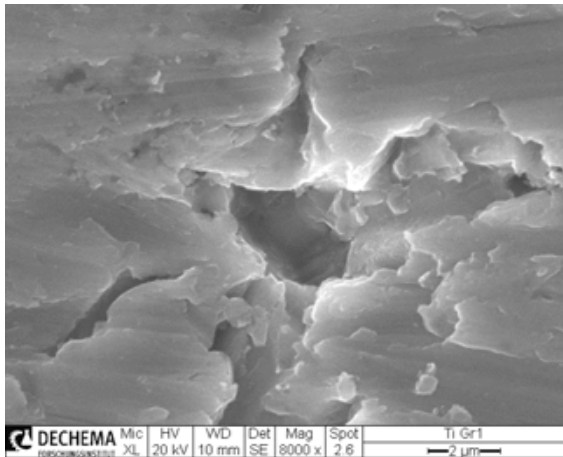


Abbildung 168: REM Aufnahme der Probe TiGr1 nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl.

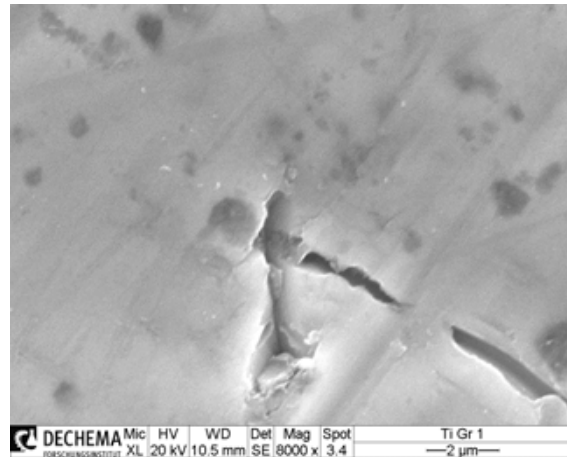


Abbildung 169: Aufnahme der Probe TiGr1 nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl + 2,2 g/l NaF.

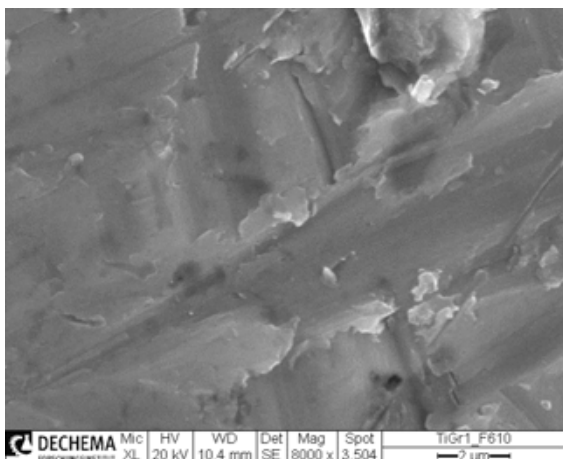


Abbildung 170: Aufnahme der Probe TiGr1 nach 72 h Exposition in 1,5 % NaCl + 4,4 g/l NaF.

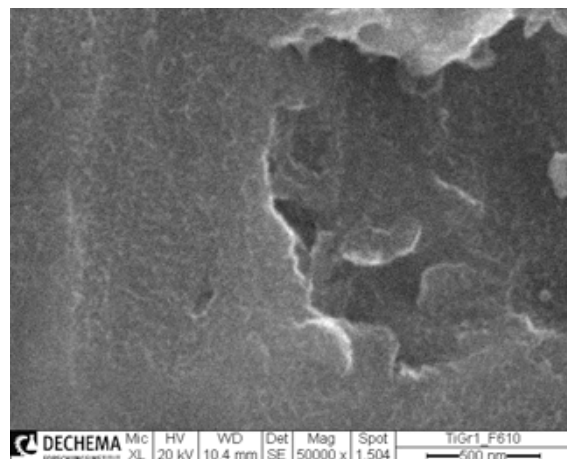


Abbildung 171: Vergrößerte REM Aufnahme aus Abbildung 170. Es kann ein leichter Angriff der Oberfläche erkannt werden, allerdings nur im Nanometermaßstab.

4.4 Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM)

Bei der Rastersonden Kelvin Kraft Mikroskopie, im englischen als Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) bezeichnet, wird mittels einer mit Platin beschichteten AFM-Spitze der sogenannte Voltapentialunterschied zwischen Spitze und Probe gemessen. Dieser Unterschied resultiert aus den Differenzen der Austrittsarbeiten von Spitze und der Probe. Da die AFM Spitze, die man in Näherung auch als rund ansehen kann, in etwa einen Radius von 20 nm besitzt, kann man damit auch lokal Unterschiede in der Austrittsarbeit messen. Diese Unterschiede können ein Indiz für unterschiedliche elektrochemische Aktivitäten sein. Ziel der Untersuchungen war es, festzustellen ob die bei 600 °C ausgeschiedene α -Phase eine messbare Veränderung im Voltapential mit sich bringt. SKPFM Messungen können ein Indiz für die Bildung von Lokalelementen auf einer Materialoberfläche sein, allerdings müssen die Sachverhalte vorsichtig geprüft werden, da Korrosion immer eine Eigenschaft des Systems ist [63], [64].

In Abbildung 172 ist die Topographie einer polierten Probe der bei 600 °C wärmebehandelten Probe gezeigt. Einige Stellen erscheinen nach dem Schleifen etwas erhöht,

was auf α -Phase hindeutet. Bei gleichzeitiger Betrachtung des Voltapentialunterschiedes (Abbildung 173) zeigt sich aber keine erkennbare Phasenstruktur. Die Potentialunterschiede sind auch sehr gering. Sie liegen im Bereich von weniger als 30 mV. Üblicherweise sind diese Unterschiede größer, beispielsweise bei der Vermessung von Ausscheidungen.

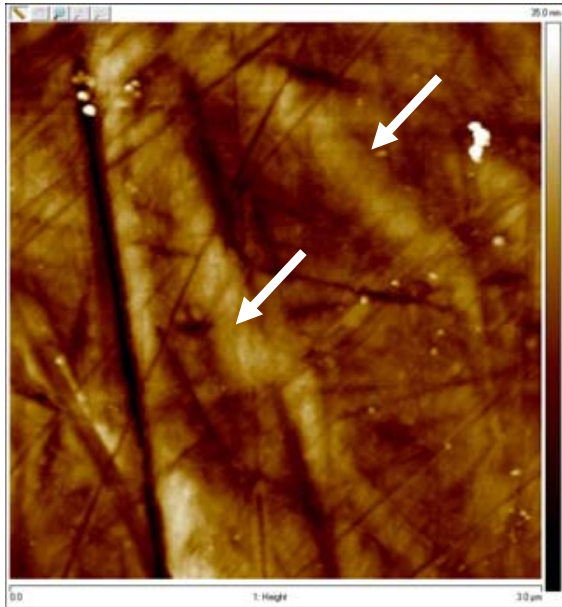


Abbildung 172: AFM Topographie Aufnahme von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden. Die Pfeile zeigen vermutete α -Phase. Scanbereich: 3 X 3 μm^2 , Höhenskala: 35 nm.

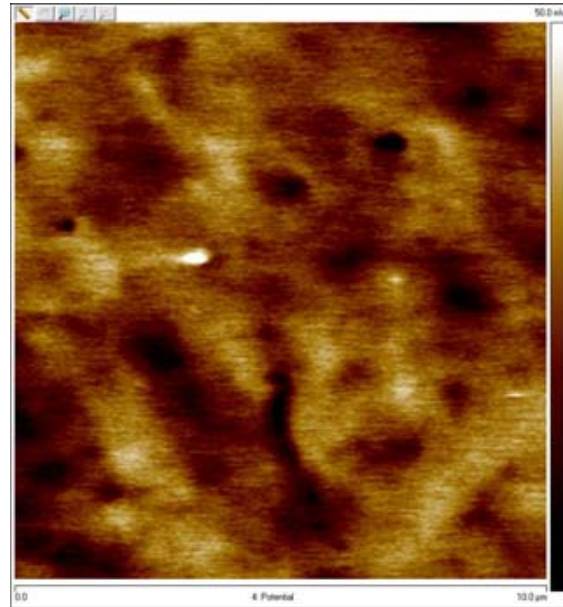


Abbildung 173: Voltapentialunterschiedsdarstellung von Abbildung 172. Es kann keine klare Phasenstruktur erkannt werden. Scanbereich: 3 X 3 μm^2 , Höhenskala: 50 mV.

Abbildung 174 zeigt einen größeren Scanbereich von 40 X 40 μm^2 und das dazugehörige Voltapentialunterschiedsbild (Abbildung 175). Auch hier lassen sich keine Phasenstrukturen erkennen und die Potentialunterschiede auf der Oberfläche sind sehr gering. Einige Schleifriefen scheinen ein sehr hohes Voltapential im Vergleich zur Probe zu besitzen, jedoch ist keine klare Zweiphasenstruktur erkennbar.

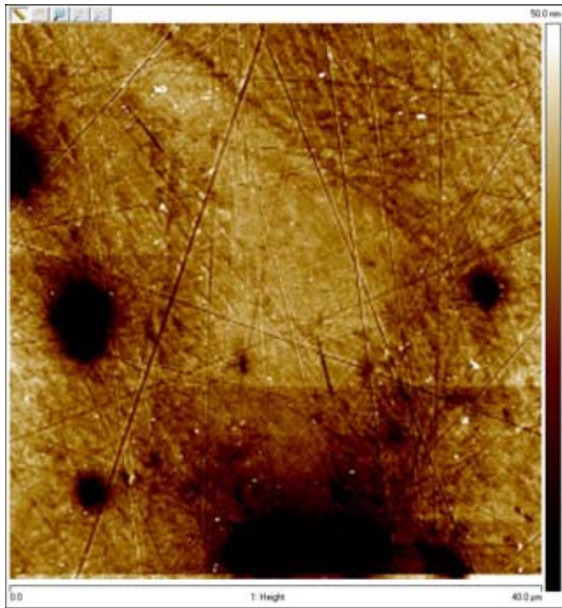


Abbildung 174: AFM Topographie Aufnahme von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 600 °C für 16 Stunden. Scanbereich: 40 X 40 µm², Höhengkala: 50 nm.

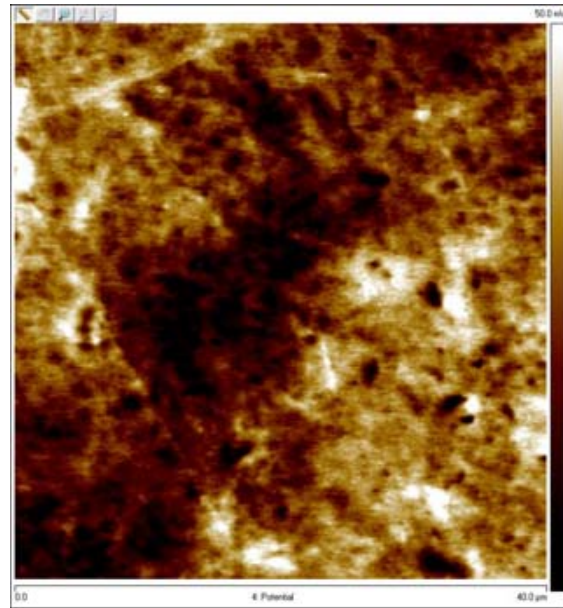


Abbildung 175: Voltapentialunterschiedsdarstellung von Abbildung 174. Keine Phasenstruktur erkennbar. Scanbereich: 3 X 3 µm², Höhengkala: 50 mV.

Aufgrund des schlechten Phasenkontrastes wurde versucht, den Kontrast mittels Polarisierung der Probe zu verbessern. Dadurch kann die Austrittsarbeit beeinflusst werden, insbesondere wenn es sich um Halbleitende Materialien handelt, wie dies bei TiO₂ der Fall ist. Wie Abbildung 176 zeigt, kann auch bei Anlegen hoher Spannungen von -3 bzw. 4 V kein sinnvoller Phasenkontrast erzeugt werden. Auch interessant ist, dass sich der Kontrast nicht im Vorzeichen ändert. Die SKPFM kann also keine Aussagen über die lokale Potentialverteilung der Probe liefern.

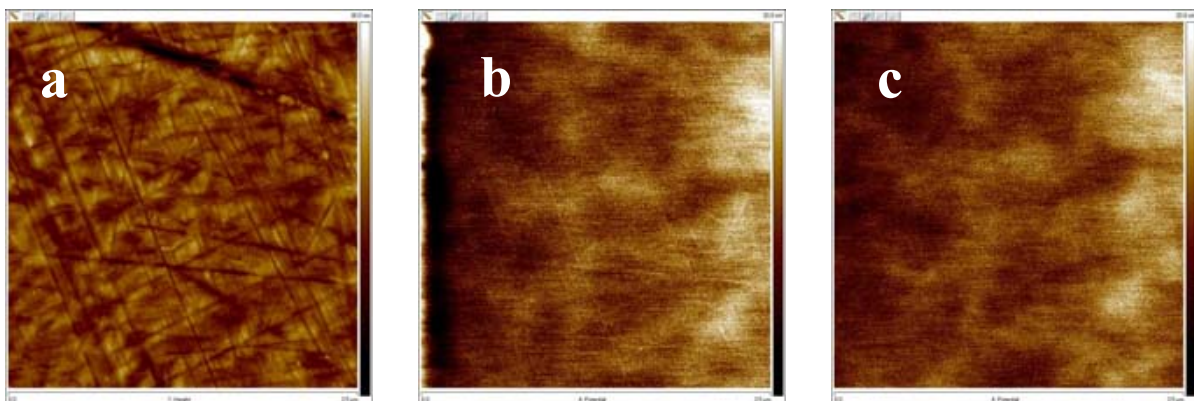


Abbildung 176: Topographiebild (a) von Ti15Mo, bei 600 °C für 16 Stunden wärmebehandelt und zugehörige Voltapentialunterschiedsbilder bei unterschiedlicher angelegter Spannung an der Probe: b) -3 V c) +4 V. Scanbereich: 3,5 X 3,5 µm², Höhengkala: 35 nm bzw. 20 mV.

4.5 Einfluss von Wasserstoffperoxid auf Ti15Mo

Bei einer Entzündungsreaktion im menschlichen Körper können die Zellen als Reaktion Wasserstoffperoxid bilden [65],[66]. Eine Probe von Ti15Mo im Anlieferungszustand wurde daher für 60 Stunden in einer Lösung aus 0,2 M Na₂SO₄ + 0,2 M H₂O₂ ausgelagert und

anschließend ihre Oberfläche untersucht. Wie Abbildung 177 zeigt, führt die 60 stündige Auslagerung zu einer Reihe von muldenförmigen Vertiefungen im Werkstoff, die rein in einer Natriumsulfatlösung auch nach längeren Expositionszeiten nicht zu erwarten wären. Die korrosive Wirkung kann also klar dem H_2O_2 zugeschrieben werden. In einer vergrößerten Aufnahme ist auch erkennbar, dass sich innerhalb der Mulden Ablagerungen gebildet haben, die aufgrund ihrer geringen Größe nicht genauer identifiziert werden konnten (Abbildung 178).

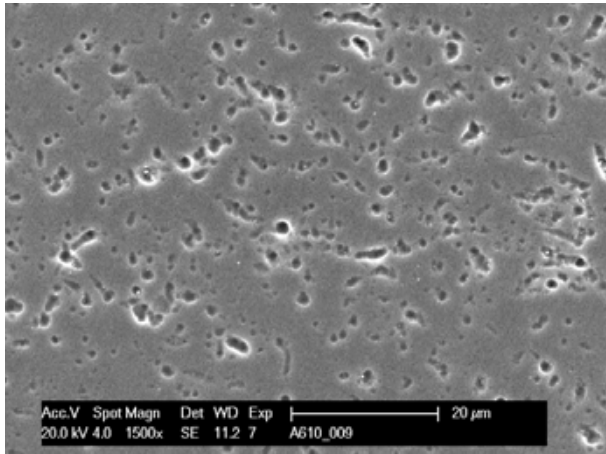


Abbildung 177: REM Aufnahme der Probe von Ti15Mo im Anlieferungszustand nach 60 Stunden Exposition in 0,2 M Na_2SO_4 und 0,2 M H_2O_2 .

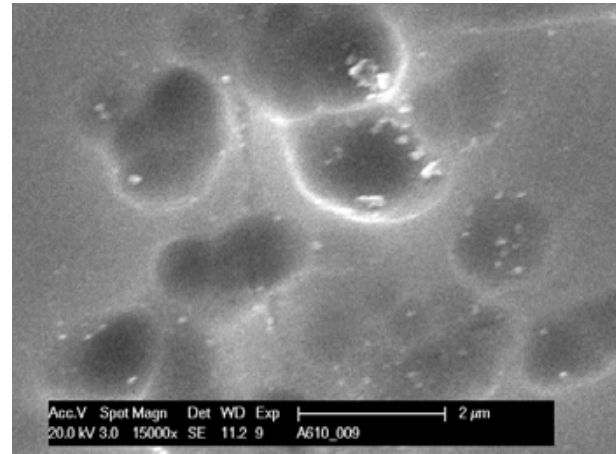


Abbildung 178: Vergrößerung der REM Aufnahme aus Abbildung 177. Es sind klar muldenförmige Strukturen zu sehen, die vom Wasserstoffperoxid her rühren.

Da die Vorgänge, die sich über kürzere Zeiträume abspielen, von nanoskaliger Natur sind, wurde eine polierte Probe im Rasterkraftmikroskop untersucht. Auf der nicht exponierten Probe sind klar feinste topographische Features zu erkennen, wie beispielsweise die wenige Nanometer tiefen Polierriefen (Abbildung 179). Nach 15,5 Stunden in der Lösung wirkt die Oberfläche deutlich aufgeraut (Abbildung 180). Es haben sich kleine Oxiddöme gebildet. Nach 33 Stunden zeigt sich die Probe von einer Art Oxidhaut bedeckt und langsam werden auch die Polierriefen überdeckt (Abbildung 181). In einer vergrößerten Aufnahme kann deutlich erkannt werden, dass sich leicht rundliche Oxidinseln auf der Probe gebildet haben, die die Rauigkeit deutlich erhöht haben (Abbildung 182).

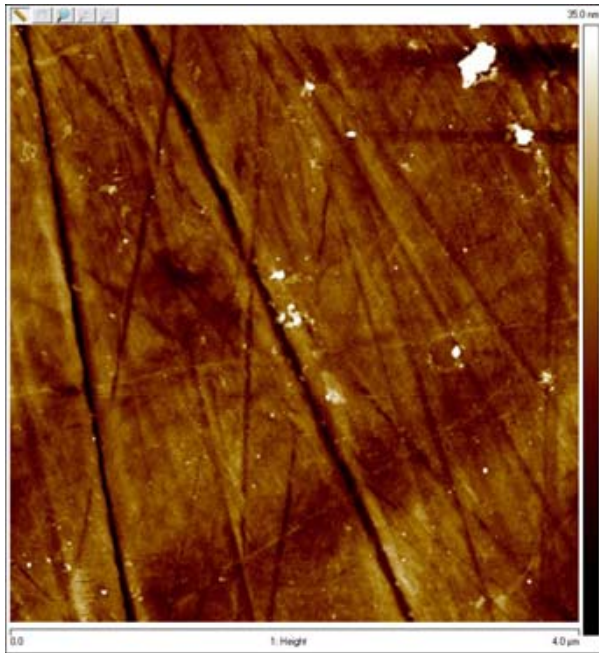


Abbildung 179: AFM Aufnahme einer polierten Probenoberfläche. Scanbereich: $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, Höhenskala: 35 nm.

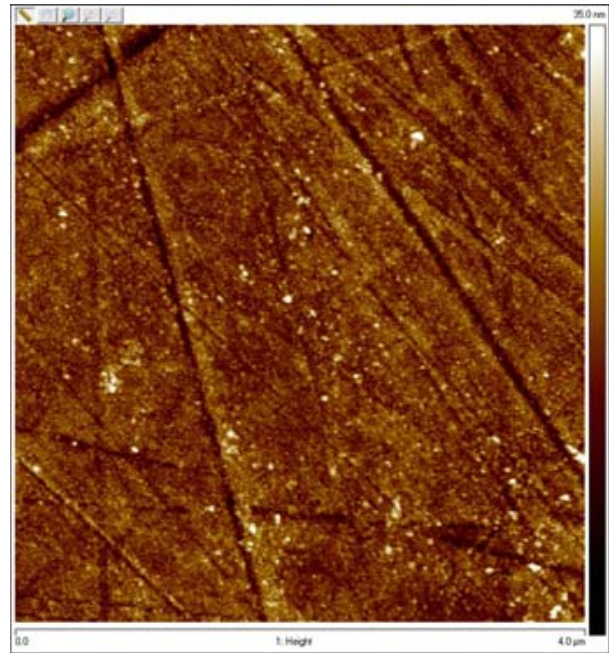


Abbildung 180: AFM Aufnahme der Probe aus Abbildung 179 nach 15,5 Stunden in $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ und $0,2 \text{ M H}_2\text{O}_2$. Scanbereich: $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, Höhenskala: 35 nm.

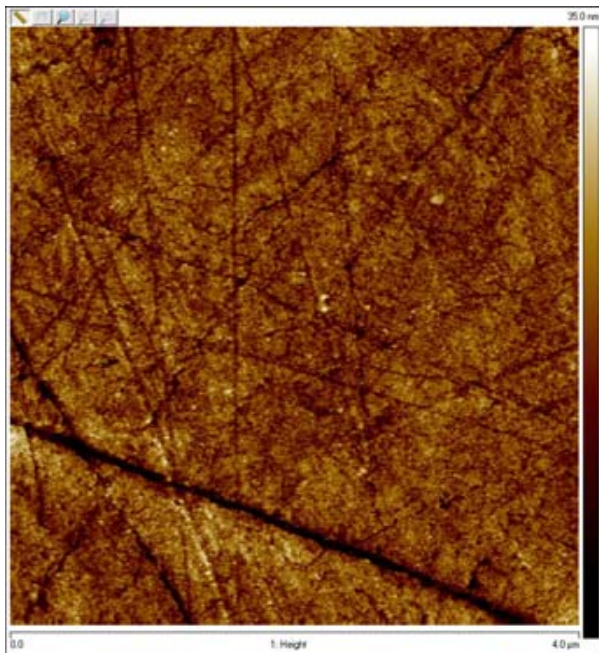


Abbildung 181: AFM Aufnahme der Probe aus Abbildung 179 nach 33 Stunden in $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ und $0,2 \text{ M H}_2\text{O}_2$. Scanbereich: $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, Höhenskala: 35 nm.

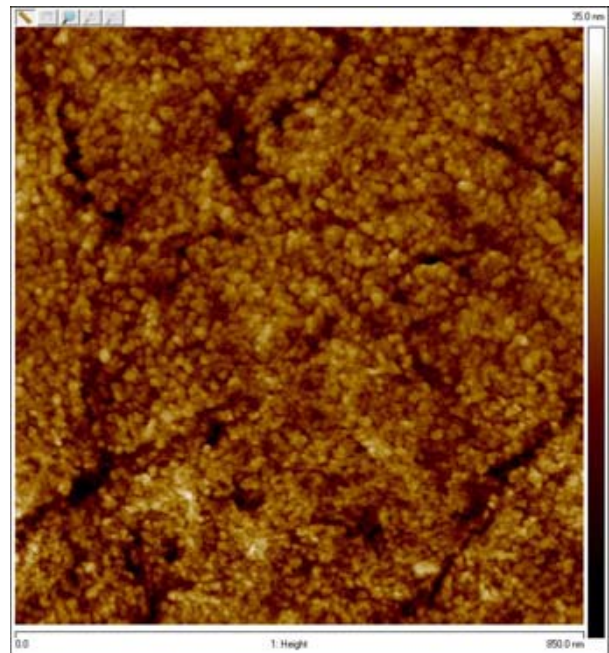


Abbildung 182: Vergrößerung aus Abbildung 181, es haben sich kleine Inseln mit einer Höhe von wenigen Nanometern gebildet. Scanbereich: $800 \times 800 \text{ nm}^2$, Höhenskala: 35 nm.

4.6 Temperatureffekte

Ti15Mo zeigt eine hohe Passivität in NaCl Lösungen. Aufgrund der hohen Passivität kann nicht ohne weiteres eine Temperaturabhängigkeit der Messungen erkannt werden. Eine

gewisse Temperaturabhängigkeit in NaCl Lösung wird erst weiter im Passivbereich erkennbar, besonders nach überschreiten des 2 V Peaks (Abbildung 183). Vergleicht man die Passivströme im Bereich 0 bis 1 V, die ein Maß für die Auflösung des Passivfilms darstellen, so kann eine Erhöhung derer bei Temperaturen von 70 °C beobachtet werden, aber nicht zwischen 25, 37 und 50 °C unterschieden werden (Abbildung 184). In Abbildung 185 ist eine vergrößerte Darstellung der Ströme am Ruhepotential gezeigt. Auch hier kann keine klare Veränderung der Steigung, die durch eine Veränderung des Polarisationswiderstands begründet gewesen wäre, erkannt werden. Zwar folgt die Korrosionsrate bei Aktivierungsabhängigkeit einem Arrhenius Gesetz, sprich sie steigt exponentiell mit der Temperatur an, jedoch kann auch dieser Anstieg sehr klein ausfallen. Des Weiteren sind die sehr niedrigen Stromdichten, die für Ti15Mo in NaCl gemessen wurden, auch zu einem gewissen Teil aus Stromrauschen zusammengesetzt. Solange das Stromrauschen der dominante Teil der Kurve ist, führt eine geringe Erhöhung der Temperatur nicht zu einer messbaren Erhöhung der Korrosionsrate. Dies ist nicht zuletzt dadurch begründet, dass mit zunehmender Polarisation auch die Oxidschichtdicke anwächst. Gleichzeitig zur Metall- bzw. Oxidauflösung findet also auch eine Verdickung des Passivfilms statt. Somit ist die Stromdichte die Summe mehrerer elektrochemischer Prozesse, in denen das Gleichgewicht zwischen Passivschichtauflösung und Passivschichtbildung den größten Anteil darstellt und nicht die Metallauflösung.

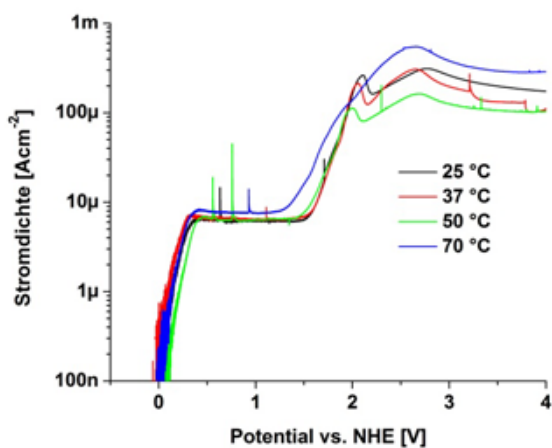


Abbildung 183: Stromdichte-Potential Kurven von beta-Ti15Mo in 1,5 Gew% NaCl bei verschiedenen Temperaturen. Vorschub: 1 mV/s, Ruhepotential für 90 Minuten. Im Potentialbereich von 0 bis 1 V kann nicht zwischen 25, 37 und 50 °C unterschieden werden.

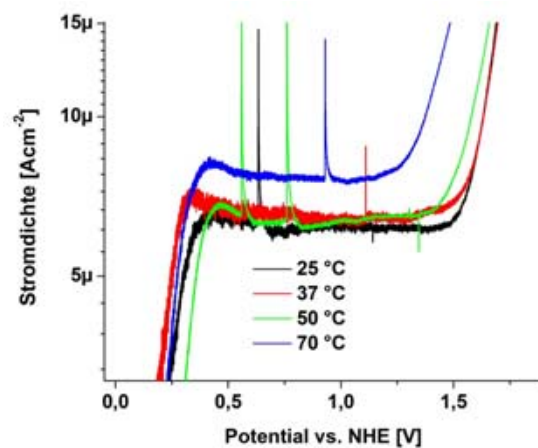


Abbildung 184: Vergleich der Passivstromdichten aus Abbildung 183. Erst bei 70 °C kann eine signifikante Erhöhung des Passivstroms gemessen werden.

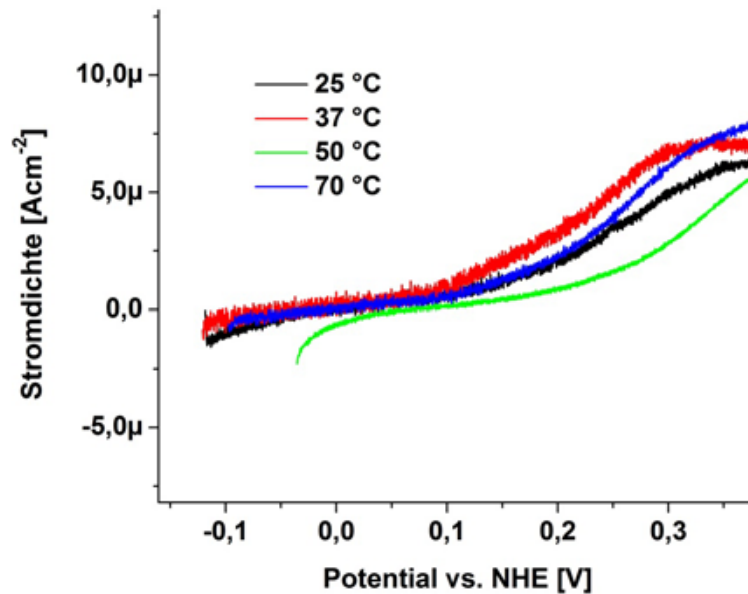


Abbildung 185: Vergrößerte Darstellung der Stromdichten aus Abbildung 183 um das Ruhepotential herum. Auch hier kann kein systematischer Unterschied in der Steigung, und damit bei Polarisationswiderstand, in Abhängigkeit der Temperatur gemessen werden.

4.7 Kritische Betrachtung der Messungen in Fluoridlösung

In der Process-Net Materials Engineering Sitzung am 13.12.2014 wurde kritisch angemerkt, dass das Messen von Polarisationskurven in Natriumfluoridlösung fehlerbehaftet wäre, wenn dies in Glasgefäßen stattfindet. Hintergrund der Bedenken ist die Fähigkeit von Fluoriden, beziehungsweise HF, Glas anzuätzen. Auf diesem Wege würde sich das Fluorid an der Glaswand verbrauchen, bevor es korrosiv auf die Probe einwirken könnte. Hierdurch wäre die reale Konzentration an Fluorid geringer als die eingewogene Konzentration. Aus diesem Grund wurden Stromdichte-Potentialkurven in 1.5 % NaCl mit 2.2 und 4.4 g/l NaF Zusatz in einem Teflonbecher bei 25 °C nach den sonst hier verwendeten Parametern (90 min OCP, 1 mV/s) aufgezeichnet, um einen Vergleich zu erstellen.

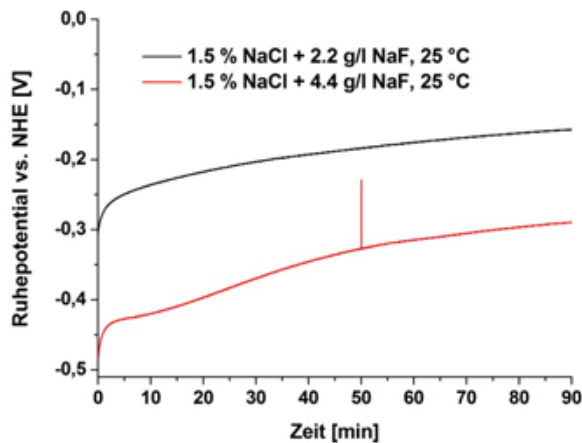


Abbildung 186: Ruhepotentiale von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, in 1.5 % NaCl mit Zusatz von 2.2 bzw. 4.4 g/l NaF bei 25 °C. Die Messungen wurden in einem PTFE Behälter aufgezeichnet.

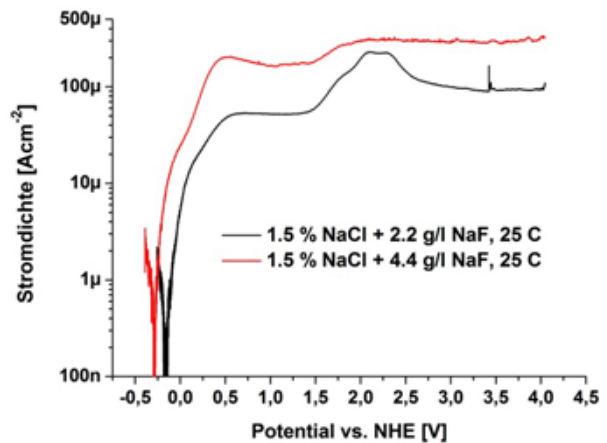


Abbildung 187: Stromdichte-Potentialkurven von Ti15Mo, wärmebehandelt bei 800 °C für 30 min, in 1.5 % NaCl mit 2.2 bzw. 4.4 g/l NaF Zusatz bei 25 °C. Die Messungen wurden in einem PTFE Becher durchgeführt.

Die in Abbildung 186 gezeigten Ruhepotentiale zeigen einen Anstieg des Ruhepotentials über die Zeit, aber im Vergleich zu Messungen in reiner NaCl Lösung einen langsameren Anstieg, was auf die Wechselwirkung von Fluoridionen mit dem Passivfilm zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Ruhepotentialmessungen mit denen aus Abbildung 84 und Abbildung 86 zeigt keine signifikanten Unterschiede. Die Stromdichte-Potentialkurven in Abbildung 187 zeigen ebenfalls ein ähnliches Verhalten wie die vorher gemessenen in Abbildung 113 und Abbildung 115. Hier muss noch erwähnt werden, dass die Stromdichte in den Messungen in den Glasbehältnissen sogar größer sind. Es zeigt sich also, dass aufgrund der niedrigen Testtemperaturen eine Glasätzung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Dies liegt daran, dass aufgrund der niedrigen Temperatur die Aktivierungsenergien für einen Glasangriff sehr hoch sind und somit vernachlässigbar sind. Trotz der hier gewonnenen Erkenntnisse scheint eine Verwendung von PTFE-Gefäßen für zukünftige Messungen angebracht, da insbesondere bei höheren Temperaturen die Glasätzung und damit ein vorzeitiger Fluoridverbrauch nicht mehr zu vernachlässigen sind.

5 Zusammenfassung

5.1 Allgemein

Analyse des Grundwerkstoffes, Zerspanexperimente, Legierungsentwicklung

Im Rahmen des Projektes wurde Industriematerial der Titanlegierung Ti 15Mo in verschiedenen Zuständen untersucht. Für die Analyse des Grundwerkstoffes wurde zunächst die Lösungsglühbehandlung bei 800°C für 30 Minuten mit Wasserabschreckung erarbeitet. In diesem ST-Zustand besteht die Legierung aus großen, globularen β -Körnern mit einer mittleren Korngröße von 165 μm bis 200 μm und athermisch ausgeschiedener nanokristalliner ω -Phase. Die mittlere Härte liegt bei 227 HV10 und im Zugversuch wurde eine Zugfestigkeit von maximal 650 N/mm² bei einer Bruchdehnung von maximal 38% ermittelt. Anschließend wurden Wärmebehandlungen bei 200°C bis 700°C für 5 Minuten bis 240 Stunden durchgeführt, um das Ausscheidungsverhalten von ω - und α -Phase zu untersuchen. Dazu wurden Schlitze angefertigt, Härtemessungen durchgeführt und an einem großen Teil der Proben Phasenanalysen mittels Synchrotronstrahlung gemacht.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die ω -Phase nicht nur sehr schnell ausscheidet – hier reichen schon 5 Minuten bei 250°C – sondern auch über einen großen Temperaturbereich stabil ist. Die Umwandlung von ω -Phase in die α -Phase erfolgt nach ungefähr 240 Stunden bei 450°C bzw. bei der etwas höheren Temperatur 475°C bereits nach 16 Stunden. Die Umwandlung beginnt zunächst an den Korngrenzen.

Die höchste Zugfestigkeit wurde bei 475°C für 30 Minuten mit ungefähr 1400 N/mm² und einer Bruchdehnung von einem knappen Prozent gemessen. Einige der Wärmebehandlungen führten durchaus zu höheren Härten, so dass im Zugversuch eine höhere Festigkeit zu erwarten gewesen wäre. Bei diesen Wärmebehandlungen brachen die Zugproben allerdings im Bereich zwischen 1000 N/mm² und 1300 N/mm² ohne eine nennenswerte plastische Verformung. Auch bei den höheren Temperaturen tritt die ω -Phase teilweise noch auf. Unklar ist, ob sich die Phase dabei hauptsächlich als Vorphase zur α -Phase bildet, oder ob sich der geringe Anteil an ω -Phase beim Abkühlen bildet. Um dies zu überprüfen, müssten zu allen durchgeführten Wärmebehandlungen ein zweiter Probensatz angefertigt werden, bei denen nach der Wärmebehandlung eine Wasserabschreckung durchgeführt wird, an Stelle der bisher durchgeführten Luftabkühlung.

Die Ausscheidung von ω -Phase mit geringen Anteilen α -Phase führt zu geringeren Härten. Die Härte nimmt mit zunehmendem Anteil an α -Phase relativ schnell ab. Insgesamt führt die Ausscheidung von ω -Phase zu höheren Festigkeiten. Eine gezielte Ausscheidungswärmebehandlung mit ω -Phase kann daher bei guter Temperaturführung dazu verwendet werden, eine hohe Zugfestigkeit bei geringer Bruchdehnung von einigen Prozent einzustellen. Die Mischung aus sehr feiner α -Phase und ω -Phase führt dagegen zu schlechteren Ergebnissen in der Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Längere Haltezeiten führen zu einer starken Überalterung der α -Phase. Dadurch sinkt die Härte bei einigen Temperaturen unterhalb des ST-Zustandes.

Außerdem wurden Dauerschwingversuche an Proben durchgeführt, bei denen gezielt die ω -Phase zur Festigkeitssteigerung eingesetzt wurde. Auch hier konnte in begrenztem Rahmen eine Verbesserung im Vergleich zum ST-Zustand erzielt werden. Speziell bei maschinell bearbeiteten Werkstücken kann man mit den gewonnenen Ergebnissen davon ausgehen, dass die Dauerfestigkeit nicht durch die eingebrachte Wärme und einhergehender möglicher Ausscheidung von ω -Phase beeinträchtigt wird. Allerdings fehlen weitere Untersuchungen mit noch höherem Anteil an ω -Phase und zum Vergleich Versuche mit überwiegend α -Phase.

Die Bohr- und Fräsversuche haben zu Parametersätzen geführt, mit denen gute Ergebnisse erzielt werden können. Dabei wurde festgestellt, dass bei ausreichender Zufuhr von KSS die Temperaturen niedrig genug gehalten werden, um die Ausscheidung größerer und schädlicher Mengen an ω -Phase zu verhindern. Eine Zunahme der Härte konnte nicht beobachtet werden. Auffällig ist, dass die Proben in der Nähe der Bohrfläche bzw. der Nut einen großen Bereich aufweisen, der thermo-mechanisch beeinflusst ist. Speziell die große Menge an gebildeten Zwillingen wurde hierfür als Indiz gewertet. Die Qualität der Bohrflächen und Nuten hinsichtlich der Rauigkeit ist bei allen Versuchen nicht optimal. Eine Nachbearbeitung der Flächen ist unerlässlich, insbesondere da Titan sehr kerbempfindlich ist und die Dauerfestigkeit stärker durch Kerben als durch geringe Mengen ω -Phase beeinträchtigt wird.

Bei der Legierungsentwicklung sollten 0,8 Gewichtsprozent an Lanthan bzw. Neodym dazu verwendet werden, die Zerspanbarkeit und die Gefügestabilität zu verbessern. Beide seltenen Erdmetalle führen zur Ausscheidung von feinen Partikeln innerhalb des Gefüges. Die Lanthanpartikel scheiden sich hauptsächlich auf den Korngrenzen aus, die Neodympartikel zusätzlich auch in der Matrix. Beide führen bereits nach dem Gießen zu einem feineren Gefüge, das über sämtliche durchgeführten Prozesse, also Wärmebehandlungen, Stauchen und Rundkneten stabil bleibt. Über die Stauchversuche wurde die Umformtemperatur von 775°C erarbeitet, bei denen das Material ohne Rissbildung dynamisch mittels Rundkneten umgeformt wurde. Im Zugversuch haben die modifizierten Legierungen eine leicht erhöhte Festigkeit bei einer um wenige Prozent verminderten Bruchdehnung im Vergleich zur Legierung Ti 15Mo. Langzeitglühungen bei hohen Temperaturen zur Überprüfung der stabilisierenden Wirkung der ausgeschiedenen Teilchen wurden nicht durchgeführt, da die Legierung auf Grund ihrer Zusammensetzung zu einer sehr starken Oxidation neigt. Die Phasenanalysen an den Legierungen haben gezeigt, dass die seltenen Erdmetalle innerhalb des Materials in drei Phasen vorliegen: elementar und je zwei Oxide.

Die Zerspanversuche führten bei den modifizierten Legierungen wie bei der Legierung Ti 15Mo zu langen Spänen. Der Unterschied ist jedoch, dass sich die Späne der modifizierten Legierungen leicht in einzelne Segmente zerbrechen lassen. Messbare Vorteile bezüglich der Zerspanung gibt es nicht, aber das subjektive Empfinden der Werker, die Proben aus dem modifizierten Material gefertigt haben, bestätigt eine Verbesserung beim Zerspanen. Weitere Untersuchungen sollten sich mit dem variierenden Gehalt der seltenen Erdmetalle beschäftigen. Zu untersuchen wäre dabei, ob und wenn ja, ab welchen Gehältern es zu kurzbrechenden Spänen kommt. Durch die Bildung der Oxide sind weniger elementare Anteile an Lanthan und Neodym vorhanden, die beim Zerspanen aufschmelzen und die Bindung zwischen den einzelnen Segmenten schwächen. Die Oxide eignen sich auf Grund der höheren Schmelzpunkte nicht dafür. Abhängig vom Gehalt an seltenen Erdmetallen muss dabei die maximale Partikelgröße im Auge behalten werden und die Umformung gewährleistet bleiben.

Korrosionsuntersuchungen

Die Legierung Ti15Mo zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Die Wärmebehandlung der Proben hat auch einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Proben. So kann bei Proben mit einem hohen Anteil an α -Phase Lokalkorrosion beobachtet werden. Allerdings konnte die Lokalkorrosion nur bei Polarisation in 16 % HCl oder aber in NaCl Lösung mit Fluoridzusatz beobachtet werden. Wurde die Probe nicht polarisiert, so zeigte sich nur in HCl eine Lokalkorrosion der Probe. Dies verdeutlicht, dass die Probe erst durch die starke Überspannung in Kombination mit einem aggressiven Elektrolyt zu nennenswerter Korrosion neigt. Da die angelegten Überspannungen mit bis zu 4 V sehr hoch waren, muss von einer gleichzeitigen, lokalen Ansäuerung an der Anode (Werkstoff) ausgegangen werden, der die Korrosionsbedingungen lokal noch weiter verschärft. Ohne

diese äußere Polarisierung zeigten sich alle Proben nach Exposition für 3 oder 5 Tage ohne sichtbare Korrosionsereignisse. Dies verdeutlicht wie sehr beschleunigte Korrosionstests, wie sie die Polarisationsmessungen darstellen, zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen, da sie das Langzeitverhalten der Proben nicht richtig beschreiben.

Im Vergleich zu TiGr1 zeigt das Material Ti15Mo eine erhöhte Stabilität in NaCl und HCl Lösung, hingegen eine verringerte Stabilität in NaF Lösung.

Auch in 1,5 Gew% NaCl Lösung sowie in 1 M NaCl Lösung (5,8 Gew%) zeigen sich selbst bei hoher Polarisierung nur sehr geringe Passivstromdichten. Zudem zeigt die Legierung in diesen Fällen immer eine Passivierung über die Zeit, also eine Verdickung der Oxidschicht.

Eine kurze Auslagerung in einer schwachen Lösung aus Natriumsulfat und Wasserstoffperoxid hingegen kann das sonst so passive Ti15Mo bereits nach kurzer Zeit schädigen. Bereits nach 15,5 Stunden können mittels AFM Veränderungen der Oberflächenstruktur beobachtet werden. Nach 60 Stunden durchgängiger Exposition ist ein starker Angriff der Oberfläche in Form von Mulden sichtbar.

Das Vorhandensein von ω -Phase führt nicht zu einer messbaren Veränderung der Korrosionsstabilität, während das Vorhandensein von α -Phase zu einer Verringerung der Korrosionsstabilität führen kann. Dies ist erklärbar durch den signifikant verringerten Anteil an Molybdän in der α -Phase. In der ω -Phase ist aufgrund der athermischen Umwandlung nur ein sehr geringer Unterschied im Molybdängehalt im Vergleich zur β -Phase vorhanden, so dass die Bildung eines Lokalelements erschwert ist.

5.2 Auswirkung auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Im Rahmen des Projektes wurde die Titanlegierung Ti 15Mo hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, der mechanischen Eigenschaften und des korrosiven Verhaltens untersucht. Dazu wurden umfangreiche Wärmebehandlungen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Phasenanalysen, Härtemessungen und Zugversuche geben einen sehr guten Überblick über die Möglichkeiten, die sich bei der Verwendung der Legierung bieten. Insbesondere der Einfluss der ω -Phase wurde herausgearbeitet. Entgegen der in der Literatur getroffenen Aussagen kann diese Phase durchaus vorteilhaft eingesetzt werden, indem man Temperaturen und Zeiten sorgfältig wählt. So können sehr hohe Festigkeiten erzielt werden bei einer Bruchdehnung von wenigen Prozent, ähnlich einer α -Wärmebehandlung bei zum Beispiel der Legierung Ti 15V 3Al 3Cr 3Sn. Außerdem lässt sich die Dauerfestigkeit mit dieser Phase im geringen Maße steigern. Nichtsdestotrotz muss bei dem gezielten Einsatz der ω -Phase die Prozessierung überwacht werden, da eine falsche oder schlecht geführte Wärmebehandlung zu einer starken Aufhärtung und einem spröden Versagen führen kann.

Das Zerspanen der Legierung Ti 15Mo ist schwierig. Um die Mikrostruktur nicht zu verändern oder zu schädigen, sollte mit ausreichender Menge KSS gearbeitet werden und nach Möglichkeit mehrere kleine Schritte verwendet werden. Andernfalls ist mit einer tiefen thermo-mechanisch beeinflussten Zone zu rechnen.

Die seltenen Erdmetalle Lanthan und Neodym können dazu verwendet werden, das Gefüge durch die ausgeschiedenen Partikel zu stabilisieren. Außerdem ist eine im geringen Maße verbesserte Zerspanbarkeit gegeben, was bei der Fertigung von Werkstücken einen Kosten- und Qualitätsgewinn bringen sollte.

Die im Rahmen des Projekts gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Korrosionseigenschaften von Ti 15Mo zeigen deutlich, welchen Einfluss eine Wärmebehandlung auf die Korrosionsstabilität eines Materials haben kann. Wie bei vielen Medizintechniklegierungen zeigt auch Ti 15Mo eine hohe Korrosionsstabilität in typischen, körperflüssigkeitsähnlichen Medien. Eine elektrochemische Charakterisierung ist daher schwieriger als bei aktiven Korrosionssystemen und verlangt nach hochauflösenden, lokalen elektrochemischen Methoden.

5.3 Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen

Der Einsatz von Titanwerkstoffen ist in vielen Bereichen interessant und auch nötig, damit sich kleine und mittelständische Unternehmen durch Nischenprodukte etablieren und auf dem Weltmarkt behaupten können. Als Beispiele für Nischenanwendungsbereiche wären hier unter anderem der Bau von Armaturen und insbesondere die Medizintechnik zu nennen.

Auf Grund der hohen Herstellkosten ist der Einsatz von Titanlegierungen häufig begrenzt und die Kosten werden in absehbarer Zeit auch nicht viel geringer werden. Aber gerade in den Nischenbereichen spielen die Kosten oftmals eine untergeordnete Rolle. In der Medizintechnik überwiegt die Funktion, Titanlegierungen sind daher im Normalfall die erste Wahl, da es meist keine Alternativen gibt. Der Trend geht hier weg von den altbekannten und bewährten Legierungen, wie zum Beispiel Ti 6Al 4V, und hin zu den metastabilen- β oder β -Legierungen. Die im Projekt geleistete Forschungsarbeit stellt eine breite Grundlage für die metastabilen Titanlegierungen und speziell für die Legierung Ti 15Mo bereit, die es den interessierten KMU's ermöglichen sollte einen Einstieg in diese Legierungsklasse zu finden.

Die korrosiven Eigenschaften des Werkstoffs in verschiedenen Medien können ebenfalls zur Abschätzung der Lebensdauer für den Einsatz im Implantatebereich dienen. Wie viele Titanlegierungen ist die Stabilität in Fluoridlösungen ein kritischer Faktor, der noch genauer untersucht werden muss. Da der Mundbereich eine sehr komplexe Umgebung darstellt, sind Testbedingungen wie hier im Projekt aufgeführt nur bedingt geeignet, um genaue Aussagen über das Verhalten des Werkstoffs im Mundbereich zu geben. Im Mundbereich herrschen unterschiedliche Temperaturen, die sich über einen sehr kurzen Zeitraum um 30 oder 40 °C ändern können. Nichts desto trotz konnte eine hohe Stabilität der verschiedenen Wärmebehandlungsvarianten in Fluoridlösung gezeigt werden.

Von besonderer Bedeutung ist auch, dass erzeugte Omega-Phase weniger starke Auswirkungen auf die Korrosionseigenschaften hat als die Bildung von Alpha-Phase. Dies kann bei der Einstellung gewünschter mechanischer Eigenschaften mitberücksichtigt werden.

6 Literatur

- [1] J. Donarchie (Ed.), *Titanium – A Technical Guide*, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1988.
- [2] M. Peters und C. Leyens (Eds.), *Titan und Titanlegierungen*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [3] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*, *Progress in Materials Science* 54 (2009), 397 – 425.
- [4] R. Boyer, G. Welsh, E.W. Collings (Eds.), *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1994.
- [5] B. Hickman, *The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review*, *Journal of Materials Science*, Vol. 4 (1969), pp. 554 – 563.
- [6] V. Jablokov, M. Nutt, M. Richelsoph, H. Freese, *The Application of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy in High Strength Structural Orthopaedic Applications*, *Journal of ASTM International (JAI)*, DOI 10.1520/JAI13033, June 2005, online.
- [7] A.G. Robling, A.B. Castillo, C.H. Turner, *Biochemical and Molecular Regulation of Bone Remodeling*, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2006, Vol. 8 (2006), pp. 455 – 498.
- [8] F. Guillemot, F. Prima, R. Bareille, D. Gloriant, D. Ansel, C. Baquey, *Development of New High Strength Beta Ti Alloy for Biomedical Applications*, *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*, 13 – 18 July 2003, Hamburg, Germany, pp. 3165 – 3172.
- [9] H. Freese, D. Bryan, S. Williamson, M. Roach, L. Zardickas, *Characterization of ASTM F2066 Alpha Plus Beta Ti-15Molybdenum*, *Proceedings of the Materials and Processes 2009 Conference*, August 10 – 12 2009, Minneapolis, USA
- [10] P. Pennekamp, M. Wimmer, B. Burian, P. Koch, C. Kraft, *Microvascular reaction of skeletal muscle to Ti-15Mo in comparison to well-established titanium alloys*, *Journal of Materials Science, Materials in Medicine*, Vol. 18, No. 10, 2007, pp. 2053 – 2060.
- [11] J. Martins, R. Arujo, R. Nogueira, C. Grandini and A. Claro, *Anelastic Characterization of Ti-15Mo Alloy used as a Biomaterial*, *Proc. of the XXX CBRAVIK Conference*, Sao Paulo, Brazil, 13. – 19. September 2009.
- [12] C. Siemers, B. Zahra, T. Leemet, J. Roesler, *Development of Advanced beta-Titanium Alloys*, *Proceedings of the 8th International Advanced Metal Materials and Technologies Conference (AMMT'2009)*, Vol. 1, 461 – 468, Saint Petersburg, Russia, June 24th – 26th 2009.
- [13] ATI Allvac, *Technical Data Sheet ATI Ti-15Mo Beta Titanium Alloy*, ATI Allvac, Monroe NC, USA, 2008.
- [14] S. Steinemann, *Beta-Titanium Alloy for Surgical Implant*, *Proceedings of the 7th World Conference on Titanium*, 28 June – 2 July 1992, San Diego, USA.
- [15] Y. Mantani, Y. Takemoto, M. Hida, A. Sakakibara, *Tensile Properties of α'' Martensite in Ti-8mass-%Mo Alloy*, *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*, 13 – 18 July 2003, Hamburg, Germany, pp. 1511 – 1518.
- [16] R. Banerjee, P. Collins, D. Bhattacharyya, S. Banerjee, H. Fraser, *Phase Transformations in Compositionally Graded Titanium Alloys*, *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*, 13 – 18 July 2003, Hamburg, Germany, pp. 533 – 541.
- [17] T. Yukava, S. Ohtani, T. Nishimura, T. Sakai, *Phase Transformation of Titanium Alloys by means of Automatic Transformation Apparatus*, *Proceedings of the 3rd World Conference on Titanium*, London, United Kingdom, 21 – 24 May 1968, pp. 699 – 710.

- [18] E. Sukeidai, *Alpha-Phase Structure Observed in a Needle Shape Omega-Phase Precipitate Formed by a Two-Step Aging Method in a Beta Type Ti-Mo Alloy*, Proceedings of the 11th World Conference on Titanium, 3 – 7 June 2007, Kyoto, Japan, pp.455 – 458.
- [19] S. Spachner, W. Rostoker, *Transformation Kinetics of Two Titanium Alloys in the Transition Phase Region*, Trans AIME, Vol. 212, 1958, pp. 765 - 767
- [20] E. Sukeidai, H. Matsumoto and H. Hashimoto, *Electron microscopy study on Mo content dependence of β to ω phase transformation due to cooling Ti-Mo-alloys*, Journal of Electron Microscopy, Vol. 51 (Supplement), pp. 143 – 147, 2002.
- [21] N. Oliveira, G. Aleixo, R. Caram, A. Guastaldi, *Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization*, Mat. Sci. Eng: A, 452-453 (2007), 730.
- [22] N. Oliveira, A. Guastaldi, *Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications*, Acta Biomaterialica, 5 (2009), 401.
- [23] Y-L. Zhou, D-M. Luo, *Corrosion behaviour of Ti-Mo alloys cold rolled and heat treated*, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011), 6269.
- [24] X. H. Min et al., *Effects of α -Phase precipitation on crevice corrosion and tensile strength in Ti-15Mo alloy*, Mat. Sci. Eng. A, 527 (2010), 1485.
- [25] M. Bäker. *Finite Element Simulation of Chip Formation*. Shaker Verlag, Aachen, 2004. Habilitationsschrift.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] C. Siemers, D. Mukherji, M. Bäker, and J. Rösler. *Deformation and Microstructure of Titanium Chips and Workpiece*, Zeitschrift für Metallkunde, 92:853–859, 2001.
- [29] 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.
- [30] C. Siemers, P. Jencus, M. Baeker, J. Roesler, F. Feyerabend. *A new free machining Titanium alloy containing Lanthanum*, Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 709 – 712, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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(37) (2010) 3-15.
- [35] F. Feyerabend, C. Siemers, R. Willumeit, P. Jencus, J. Rösler, *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.

- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] C. Siemers, J. Laukart, B. Zahra, J. Rösler, Z. Spatz and K. Saksl, *Development of Advanced and Free-machining Titanium Alloys*, Proceedings of the COM2010, Section Light Metals 2010 - Advances in Materials and Processes, Vancouver, Canada, October 3rd – 6th 2010, pp. 311 – 322.
- [39] C. Siemers, J. Laukart, J. Roesler, P. Rokicki, K. Saksl, *Advanced Titanium Alloys containing Micrometer-Size Particles*, Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, June 19th – 25th 2011. Eingereicht im April 2011.
- [40] H. Oettel, H. Schumann, *Metallografie*, Wiley-VCH, Weinheim, 15. Auflage, 2011.
- [41] N. Schell, A. King, F. Beckmann, H.U. Ruhnau, R. Kirchhof, R. Kiehn, M. Mueller, A. Schreyer, *The High Energy Materials Science Beamline (HEMS) at PETRA III*, Proceedings of the 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Melbourne, Australia, September 27th – October 2nd , 2009, pp. 391 – 394.
- [42] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Häusermann, *Two dimensional detector software: from real detector to idealised image or two theta scan*, High Pressure Research 14 (4–5), (1996), pp. 235–248.
- [43] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag München, 13. Auflage, 2002.
- [44] B. H. Toby, *"CMPR - a powder diffraction toolkit"*, Journal of Applied Crystallography 38, (2005), pp. 1040-1041.
- [45] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2008.
- [46] M. Dettmer, *Ermittlung der Umformparameter für lanthanhaltige Titanlegierungen*, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffe, Braunschweig, 2007.
- [47] H. Czichos, M. Hennecke, *Hütte - Das Ingenieurwissen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 33. Auflage, 2008.
- [48] N. Holzapfel, *Charakterisierung der metastabilen β -Titanlegierung Ti Mo15 in verschiedenen wärmebehandelten Zuständen*, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffe, Braunschweig, 2013.
- [49] G. Lütjering, J.C. Williams, *Titan*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Deutschland, 2003.
- [50] ASTM International, *Standard Specification for Wrought Ti-Mo Alloys for Surgical Implants*, ASTM Designation F2066, ASTM, Philadelphia (2008).
- [51] K.-S. Lee, J.-H. Song, *Estimation methods for strain-life fatigue properties from hardness*, International Journal of Fatigue 28 (2006), pp. 386 – 400, September 2005.
- [52] F. Brunke, E. Meyer-Kornblum, C. Siemers, *Influence of Iron on the Size and Distribution of Metallic Lanthanum Particles in Free-machining Titanium Alloys Ti 6Al 7Nb xFe 0.9La*, Materials Science Forum Vol. 765 (2013), pp. 42-46.
- [53] U. Fischer, R. Gomeringer, M. Heinzler, R. Kilgus, F. Näher, S. Oesterle, H. Paetzold, A. Stephan, *Tabellenbuch Metall*, Verlag Europa Lehrmittel, 43. Auflage, Haan-Gruiten, 2005.
- [54] G. Lange, *Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.

- [55] L. Waalkes, Untersuchung der Warmumformbarkeit der metastabilen β -Titanlegierung Ti 15Mo sowie mit seltenen Erdmetallen modifizierte Varianten, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffe, Braunschweig, 2013.
- [56] E. Mc Cafferty, J. P. Wightman, *An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Sputter Sputter Profile Study of the Native Air-Formed Oxide Film on Titanium*, Applied Surface Science. 143, 1999, pp. 92 – 100.
- [57] D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomson, *Titanium in Medicine*. s.l. : Springer Verlag, 2001. ISBN 3-540-66936-1.
- [58] C. Fonseca, S. Boudin, M. Cunha Belo, *Characterization of Titanium Passivation Films by In Situ AC Impedance Measurements and XPS Analysis*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 379, 1994, pp. 173 - 180.
- [59] S. Kumar, T. S. N. Sankara Narayanan, S. Saravana Kumar, *Influence of fluoride ion on the electrochemical behaviour of b-Ti alloy for dental implant application*, Corrosion Science, 52, 2010, pp. 1721 - 1727.
- [60] N. T. C. Oliveira, A. C. Guastaldi, *Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti–Mo alloys for biomedical applications*, Acta Biomaterialica, 5, 2009, pp. 399 - 405.
- [61] Y. J. Bai et al., *Comparative study on the corrosion behavior of Ti–Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions*, Materials Science and Engineering C, 31, 2011, pp. 702 - 711.
- [62] N. Schiff et al., *Influence of Fluoride Content and pH on the Corrosion resistance of Titanium and its Alloys*, Biomaterials. 23, 2002, pp. 1995 - 2002.
- [63] M. Rohwerder, F. Turcu, *High Resolution Kelvin Probe Microscopy in Corrosion Science: Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) versus classical Kelvin Probe (SKP)*, Electrochimica Acta, 53, 2007, pp. 290 - 299.
- [64] S. Trasatti, *Structure of the metal/electrolyte solution interface: new data for theory*, Electrochimica Acta 11/12, 1991, Vol. 36, pp. 1659 - 1667.
- [65] G. Mabileau et al., *Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium*, Acta Biomaterialica 2, 2006, pp. 121 - 129.
- [66] P. Tengvall et al., *Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants*, Biomaterials, 10, 1989, pp. 166 - 175.

Liste eigener Veröffentlichungen

F. Brunke, N. Holzapfel, C. Siemers, *Optimisation of Machining Processes of the Metastable- β Alloy Ti-15Mo for Implant Applications*, Proceedings of the LightMAT 2013, online.

F. Brunke, L. Waalkes, C. Siemers, *Deformability of the Rare Earth Metal Modified Metastable- β Alloy Ti-15Mo*, International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering, Vol:8 No:11, pp. 1073-1077.

F. Brunke, C. Siemers, J. Rösler, *Ti 15Mo with nano-crystalline ω -precipitations for implant applications – A feasibility study*, Titan Weltkonferenz 2015, eingereicht.

Studentische Arbeiten

N. Holzapfel, *Charakterisierung der metastabilen β -Titanlegierung Ti Mo15 in verschiedenen wärmebehandelten Zuständen*, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffe, Braunschweig, 2013.

L. Waalkes, *Untersuchung der Warmumformbarkeit der metastabilen β -Titanlegierung Ti 15Mo sowie mit seltenen Erdmetallen modifizierte Varianten*, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffe, Braunschweig, 2013.

Schutzrechte

Zusätzliche gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

Bezug zum Verwendungsnachweis

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 1 wurde planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 2 wurde planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 16841 N gefördert.

Plan zum Ergebnistransfer

	Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Währendes des Berichtszeitraumes	5 Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	seit 2012
	Konferenz LightMAT Bremen Ergebnisse TU Braunschweig (FSt. 1)	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	3.9. - 5.9.2013
	DGM Fachausschuss Titan, Clausthal-Zellerfeld		21.9.2012
	DGM Fachausschuss Titan, Dresden		19.9.2013
	DGM Fachausschuss Titan, Berlin		18.9.2014
	Konferenz COM 2012, Niagara Falls, Kanada	Bericht über die Forschungsergebnisse	30.9. - 4.10.2012
	Konferenz LMT2013, Old Windsor, Großbritannien		24.7. - 26.7.2013
	Konferenz COM2014, Vancouver, Kanada		28.9. - 1.10.2014
	Konferenz ICCMME 2014, Istanbul, Türkei		28.11.- 29.11.2014
	Angebot an KMU-Mitarbeiter zur zeitlich begrenzten Mitarbeit an einer FSt	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	laufend
Internetdarstellung der Forschungsergebnisse auf den Internetseiten der Antragsteller	laufend		
Geplante spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit	Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	halbjährlich
	Ergebnisübernahme in die akademische Lehre (RWTH Aachen, TU Braunschweig)	Weiterbildung des industriellen Nachwuchses	ab 2014
	Einbindung in DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosion – Grundlagen und Untersuchungsmethoden“	Wissenstransfer unter Einbeziehung neuester Forschungsergebnisse	2013
	Zusammenfassende Darstellung im Internet auf den Internetseiten der Antragsteller	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	ab 2014
Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit	Beratung von Unternehmen bei Versuchen zur Umsetzung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Ende 2014
	Verteilung des Abschlussberichtes an PA-Mitglieder durch FSt. 1 nach Erstellung	Technische Umsetzung	2015
	Veröffentlichung der Ergebnisse in Metallurgical and Materials Transactions A	Ergebnistransfer in die Wissenschaft	2015
	Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	ab 2015
	Konferenz COM2015, Toronto, Kanada		23.8. - 26.8.2015
	Veröffentlichung der Ergebnisse auf der Titan-Weltkonferenz (Ti-2015) 2015		2015