Charakterisierung der lokalen Korrosionseigenschaften von lanthan- und neodymmodifizierten (α-β) Titanlegierungen

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der

Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Francesco Depentori

aus Augsburg

Berichter: **Apl. Prof. Dr-Ing. Michael Schütze**

Univ. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2013

Schriftenreihe des DECHEMA-Forschungsinstituts

Band 4

Francesco Depentori

Charakterisierung der lokalen Korrosions-eigenschaften von lanthan- und neodymmodifizierten (α-β) Titanlegierungen

Shaker Verlag
Aachen 2014

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2013)

Copyright Shaker Verlag 2014
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2572-9
ISSN 2197-6155

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Kurzfassung:

Titanwerkstoffe besitzen in der heutigen Industrie eine hohe Bedeutung. Die am häufigsten eingesetzte Titanlegierung ist mit einem Anteil von ca. 50 % Ti6Al4V. Aufgrund seiner hohen Festigkeit ist diese Legierung schwer und aufwändig zu zerspanen, was eine Bearbeitung teuer macht. Seit einiger Zeit existieren sogenannte Automatentitanlegierungen, die durch den Zusatz von seltenen Erden eine bessere Zerspanbarkeit aufweisen. Der Zusatz der seltenen Erden Lanthan und Neodym führt zur Ausbildung von Ausscheidungen, die sich vornehmlich auf Korngrenzen wieder finden und das Korrosionsverhalten im Vergleich zu Legierungen ohne Zusatz von seltenen Erden deutlich verändern. Die Größe der Ausscheidungen liegt im Mikrometerbereich. Vor einem technischen Einsatz dieser Werkstoffe ist es notwendig, den Einfluss dieser Ausscheidungen genau zu untersuchen, um Vorhersagen über die Langzeitstabilität machen zu können. Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis über die zugrunde liegenden Korrosionsmechanismen von Ausscheidungen aus seltenen Erden in vier verschiedenen Titanlegierungen zu erhalten. Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen waren:

-Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu mit und ohne Zusatz von 0.3Si mit Ausscheidungen aus Lanthan und Lanthan-Kupfer

-Ti6Al4V2Nd mit Ausscheidungen aus Neodym

-Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si mit Ausscheidungen aus Lanthan

In dieser Arbeit wurde eine Kombination aus integralen Untersuchungsmethoden, welche das Korrosionsverhalten der entsprechenden Legierungen auf einer Fläche von mehreren Quadratzentimetern beschreiben, und lokalen Untersuchungsmethoden, die das Korrosionsverhalten auf einem Maßstab von wenigen Mikrometern beschreiben, angewandt. Durch elektrochemische Messmethoden wie Potentiodynamische Polarisation oder Chronoamperometrie war es möglich, erste Erkenntnisse bezüglich der Stabilität und der Kinetik der Oxidation von Lanthan- und Neodympartikeln zu erhalten. Es zeigte sich, dass die Auflösung der Partikel innerhalb kurzer Zeitspannen von wenigen Stunden stattfindet. Nach der Oxidation der Partikel sind diese bei ex-situ Messungen nicht mehr auf der Oberfläche aufzufinden. Diese Ergebnisse wurden mittels Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop bestätigt. Des Weiteren wurde mittels Elektronenstrahlmikrosonde die Zusammensetzung der Ausscheidungen charakterisiert. Durch den Einsatz von elektrochemischer Rasterkraftmikroskopie (EC-AFM) konnte die Oxidation der Partikel in-situ mit verfolgt werden. Hierbei wurde klar, dass es sich um einen zweistufigen Prozess handelt. Zuerst findet eine Oxidation des Lanthans beziehungsweise des Neodyms statt, die mit einem starken Volumenzuwachs einhergeht. Dieser lässt auf die Bildung eines Oxids oder Hydroxids der seltenen Erden schließen. Anschließend wird durch die Bewegung des Elektrolyten das oxidierte Partikel abtransportiert. Bei den auf der Oberfläche verbleibenden Löchern konnte kein Einfluss auf das weitere Korrosionsverhalten beobachtet werden. Nach oberflächlicher Auflösung der Ausscheidungen verhalten sich die Werkstoffe in NaCl Lösungen passiv. Im Vergleich verschiedener Legierungen zeigte sich Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si am stabilsten.

Abstract:

Titanium alloys are of great value in today's industry. The most common alloy is Ti6Al4V with a share of around 50 %. Due to its high stiffness, machining of this alloy is difficult and expensive. Recently, so called "free-machining titanium alloys" have been developed to overcome this problem. These alloys are modified by rare earth metal addition. Addition of Lanthanum and Neodymium leads to the formation of mainly grain boundary oriented precipitates. These precipitates strongly change the corrosion properties in comparison to the same alloys without rare earth metal addition. The size of the precipitates usually lies in the micrometer range. Before technical use, the influence of these precipitates has to be clarified to be able to evaluate the long term stability of these alloys. The goal of this work was to gain a fundamental understanding of the corrosion properties of four different "free-machining titanium alloys". The alloys investigated were:

-Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu with and without the addition of 0.3Si, containing precipitates of Lanthanum and Lanthanum-Copper

-Ti6Al4V2Nd, containing precipitates of Neodymium

- Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si, conaining precipitates of Lanthanum

In this work a combination of integral techniques were used, characterizing the corrosion behavior on areas of several square centimeters, and localized techniques, characterizing the corrosion behavior on a small scale. Electrochemical methods like potentiodynamic polarization and chronoamperometry helped to gain an understanding about the stability and oxidation behavior of Lanthanum and Neodymium particles. It could be shown, that the oxidation of precipitates took place within a few hours. After oxidation particles could not be found on the surface when using ex-situ methods. These results were confirmed by scanning electron microscopy analysis. Furthermore, the composition of precipitates was characterized by electron microprobe analysis. By the use of electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM) the oxidation process of particles could be analyzed in-situ. EC-AFM showed a two-step process. First, the particle is oxidized, which leads to a strong increase in volume. The volume increase indicates the formation of a rare earth metal oxide or hydroxide. Second, the oxidized precipitate is removed by electrolyte flow. The remaining holes found after oxidation did not show a significant contribution to the general corrosion behavior. After the dissolution of precipitates from the surface the alloys behave passive in NaCl solution. Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si showed the best corrosion properties compared to the other alloys.

1 Einleitung, Vorgeschichte und Zielsetzung 1
2 Theoretische Grundlagen 4
2.1 Grundlagen der Korrosion 4
2.2 Elektrodenpotentiale 6
2.3 Eingesetzte Charakterisierungsmethoden 9
2.3.1 Elektrochemische Standardmessmethoden 9
2.3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM) 10
2.3.2.1 Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) 18
2.3.2.2 Rasterkraftmikroskopie in Flüssigkeiten (EC-AFM) 24
2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikrosonde 26
2.4 Titanlegierungen und Automatentitan als Werkstoffe 27
2.4.1 Korrosionseigenschaften von Ti, Ti6Al4V und Ti6Al4V0.9La 29
3 Experimenteller Teil 31
3.1 Probenbezeichnungen 31
3.2 Geräte, Arbeitsmaterialien und Probenpräparation 32
4 Resultate 36
4.1 Elektrochemische Charakterisierung 36
4.1.1 Messungen an Ti-FM und Ti-FMS 36
4.1.2 Messungen an Ti6Al4V2Nd 50
4.1.3 Messungen an Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si 56
4.1.4 Diskussion der elektrochemischen Charakterisierung 59
4.1.4.1 Ti-FM und Ti-FMS 59
4.1.4.2 Ti6Al4V2Nd 64
4.1.4.3 Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si 66
4.2 Rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung (REM, ESMA) 67
4.2.1 Ti-FM und Ti-FMS 67
4.2.2 Ti6Al4V2Nd 75
4.2.3 Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si 80
4.2.4 Diskussion der REM/ESMA Charakterisierung 82
4.2.4.1 Ti-FM und Ti-FMS 82
4.2.4.2 Ti6Al4V2Nd 85
4.2.4.3 Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si 86
4.3 Rasterkraftmikroskopische Charakterisierung 87
4.3.1 Scanning Kelvin Probe Force Microscopy 87
4.3.1.1 Voruntersuchungen 87

4.3.1.2 Messungen an Ti-FM und Ti-FMS 90
4.3.1.3 Messungen an Ti6Al4V2Nd 95
4.3.1.4 Messungen an Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si 97
4.3.2 Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie (EC-AFM) 99
4.3.2.1 Messungen an Ti-FM und Ti-FMS 99
4.3.2.2 Messungen an Ti6Al4V2Nd 105
4.3.3 Diskussion der rasterkraftmikroskopischen Charakterisierung 106
4.3.3.1 Ti-FM und Ti-FMS 106
4.3.3.2 Ti6Al4V2Nd 114
4.3.3.3 Ti6Al2V3Nb0.9La0.7Fe0.3Si 114
4.4 Untersuchte Legierungen im Vergleich 115
5 Kritische Evaluation der AFM-Methoden 117
5.1 SKPFM als Methode in der Korrosionsforschung 117
5.2 Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie in der Korrosion 118
6 Gegenüberstellung von Zielen und erzielten Ergebnissen 120
7 Ergebniszusammenfassung und Ausblick 125
8 Literaturverzeichnis 126
Danksagung 134