

Einfluss laserinduzierter Veränderungen der lokalen Materialchemie auf das tribologische Verhalten von Ti6Al4V

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

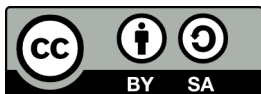
M.Sc. Daniel Kümmel

aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26.05.2020

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Gumbsch

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien - Computational Materials Science (IAM-CMS) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Hier möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Gumbsch danken. Danke für viele kritische Nachfragen, wertvolle Hinweise und Vorschläge zu meiner Arbeit sowie die gewährten Freiheiten bei deren Bearbeitung.

Vielen Dank an Prof. Dr. Volker Schulze für die Übernahme des Korreferats sowie sein Interesse an der Arbeit und viele hilfreiche Anmerkungen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Johannes Schneider für unzählige gemeinsame Diskussionen und fachliche Anregungen seinerseits, aber auch für seine moralische Unterstützung insbesondere in schwierigen Phasen dieser Arbeit. Seine optimistische Art hat mich oft motiviert und mich so manche Schwierigkeit gelassener sehen lassen.

Dr. Christian Greiner danke ich für viele Anregungen, Hinweise und wissenschaftliche Diskussionen. Seine Begeisterung für das wissenschaftliche Arbeiten war mir stets eine große Inspiration.

Dr. Dominic Linsler danke ich für die Messungen am Nanoindenter sowie die fruchtbaren Diskussionen zu meinem Thema. Für die Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop möchte ich Prof. Dr. Reinhard Schneider danken. Dr. Monika Rinke und Alexander Fromm danke ich für die GDOES-Messungen sowie die Hilfen bei deren Interpretation.

Danke an Eric Segebade und Dr. Harald Hetzner für die gute Zusammenarbeit im FAWIBO-Projekt.

Großer Dank gebührt auch meinen wissenschaftlichen Kollegen und ehemaligen Kollegen der Tribogruppen für das freundliche Miteinander und die gute Atmosphäre bei der Arbeit, für gemeinsame Gruppentreffen und Konferenzen sowie für fachliche und freundschaftliche Gespräche. Unsere gemeinsame Zeit am Institut habe ich immer sehr geschätzt. Dafür möchte ich Dr. Zhilong Liu, Dr. Sarah Becker, Friederike Ruebeling, Dr. Xiang Chen, Christian Haug, Julia Lehmann, Antje Dollmann, Dr. Nikolay Garabedian und Yulong Li danken. Meinem Kollegen und langjährigen Sitznachbarn Dr. Paul Schreiber danke ich darüber hinaus für viele wertvolle Diskussionen und Vorschläge sowie seine Hilfen am Laser.

Für die technische Unterstützung in den Labors und am FIB danke ich Friedbert Keller, Marcel Milich, Katja Hahn und Andra Lerghevici. Danke an Marcus Hamann-Schroer für seine Mitarbeit im Labor und seine kreativen Vorschläge. Auch möchte ich mich bei Yiyue Li und Andrea Doer für die Unterstützung im Bereich der IT bzw. des Sekretariats bedanken.

Bei allen Kollegen des Instituts bedanke ich mich für die gemeinsame Zeit und das angenehme Miteinander bei der Arbeit, aber auch in den Mittagspausen sowie bei gemeinsamen Stammtischen und Spieleabenden.

Meinen Eltern danke ich von Herzen für ihre stete Unterstützung und Ermutigung in allen Lebenslagen sowie ihr großes Vertrauen in mich. Abschließend gilt mein besonderer Dank meiner Partnerin Lisa für ihre liebevolle Unterstützung und ihre Geduld besonders auch in den anstrengenden Phasen dieser Arbeit.

Stuttgart, im Juni 2020

Daniel Kümmel

Kurzfassung

Titanlegierungen wie Ti6Al4V finden besonders aufgrund ihrer hohen spezifischen Festigkeit Anwendung in Branchen wie der Luft- und Raumfahrt. Die tribologischen Eigenschaften dieser Legierungen gelten jedoch als unvorteilhaft, da sie durch adhäsiven Verschleiß und hohe Verschleißraten bestimmt sind. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wurde mithilfe eines Nanosekunden-gepulsten Faserlasers die Oberfläche von Ti6Al4V behandelt und die Auswirkungen auf das Reibungs- und Verschleißverhalten untersucht. Neben der Laseroberflächentexturierung wurde auch eine flächige Modifizierung der Oberfläche mittels des Lasers durchgeführt. Vergleichend wurden weitere Proben mit den etablierten Methoden der thermischen Oxidation und der Plasmanitrierung behandelt. Die tribologischen Versuche wurden im fettgeschmierten, reversierenden Linienkontakt mit 100Cr6 durchgeführt. Für begleitende Untersuchungen kamen des Weiteren topographische und (transmissions-) elektronenmikroskopische Messmethoden sowie chemische Analytik und Indentationsprüfungen zum Einsatz.

Im Gegensatz zur unbehandelten Ti6Al4V-Referenzoberfläche zeigten viele der behandelten Proben in den tribologischen Versuchen keinen adhäsiven Verschleiß. Stattdessen wurden nur milde abrasive Spuren und ein teilweise um mehr als zwei Größenordnungen geringeres Verschleißvolumen an den Proben beobachtet. Anhand der tribologischen Versuche sowie der ergänzenden Untersuchungen wurde dieser Wechsel der Verschleißmechanismen näher untersucht. Als entscheidend stellte sich die durch den Laser bzw. die thermochemische Behandlung eingebrachte Materialveränderung heraus, die zu höheren Konzentrationen an interstitiell gelöstem Sauerstoff und/oder Stickstoff führte. Dies führte zu einer deutlichen Härtesteigerung im oberflächennahen Gefüge und damit einhergehend zu einer entscheidenden Einschränkung plastischer Deformation im

tribologischen Kontakt. Weiterhin können interstitiell gelöste Atome die elektronische Struktur des Mischkristalls so verändern, dass es zu einer Verschiebung der Ladungsdichte und einer Sättigung möglicher Bindungen kommt. Dies führt zu einer verringerten Adhäsionsneigung von Ti6Al4V, was in den tribologischen Versuchen als reduzierte Tendenz zu adhäsivem Verschleiß beobachtet werden konnte.

Abstract

Titanium alloys like Ti6Al4V are heavily used in industrial sectors like aerospace engineering for their high specific strength. However, the tribological properties of these alloys are considered to be unfavorable, since they are dominated by adhesive wear and high wear rates. To eliminate this drawback, the surface of Ti6Al4V was treated by a nanosecond-pulsed fiber laser and the effects on friction and wear behavior were studied. Besides a laser surface texturing treatment, also a full-surface laser treatment was applied. For comparison, further samples were treated by the established methods of thermal oxidation and plasma nitridation. Tribological experiments were conducted in a grease-lubricated, reciprocating line contact with 100Cr6. For further analysis, topographical and (transmission) electron microscopy methods were applied, as well as chemical analysis and indentation testing.

In contrast to untreated Ti6Al4V reference surfaces, many of the treated samples showed no adhesive wear in the tribological experiments. Instead, only mild abrasive scars and a wear volume which was reduced by up to two orders of magnitude were found on these samples. By tribological experiments and additional characterization, this change in wear mechanisms was examined further. The material change, induced by laser or thermochemical treatment, turned out to be crucial, since it led to increased contents of interstitial oxygen and/or nitrogen. This resulted in a distinct increase in subsurface hardness and thus in a critical limitation of plastic deformation in tribological contact. Furthermore, interstitial atoms can change the electronic structure of the solid solution in a way that charge density is shifted and possible bonds are saturated. This leads to a decreased adhesive propensity of Ti6Al4V, which could be observed in the tribological experiments as reduced tendency to adhesive wear.

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

D. Kümmel, M. Hamann-Schroer, H. Hetzner, J. Schneider, Tribological behavior of nanosecond-laser surface textured Ti6Al4V, *Wear* 422-423 (2019) 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.079>.

D. Kümmel, D. Linsler, R. Schneider, J. Schneider, Surface engineering of a titanium alloy for tribological applications by nanosecond-pulsed laser, *Tribol. Int.* (2020) 106376. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106376>.

Weitere Veröffentlichungen:

D. Linsler, D. Kümmel, E. Nold, M. Dienwiebel, Analysis of the running-in of thermal spray coatings by time-dependent stribeck maps, *Wear* 376-377 (2017) 1467–1474. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.02.026>.

E. Segebade, D. Kümmel, F. Zanger, J. Schneider, V. Schulze, Influence of cutting edge asymmetry on grain refinement of Ti6Al4V, *Procedia CIRP* 71 (2018) 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.05.065>.

E. Segebade, D. Kümmel, F. Zanger, J. Schneider, V. Schulze, Surface texturing of TiAl6V4 using cutting tools in reverse, *Procedia Manuf.* 18 (2018) 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.11.013>.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Vorwort | i |
| Kurzfassung | iii |
| Abstract | v |
| Veröffentlichungen | vii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Stand der Forschung | 3 |
| 2.1 Grundlagen der Tribologie | 3 |
| 2.1.1 Reibungsmechanismen | 3 |
| 2.1.2 Verschleißmechanismen | 5 |
| 2.2 Titan und Titanlegierungen | 8 |
| 2.2.1 Systematik der Titanwerkstoffe..... | 10 |
| 2.2.2 Tribologische Eigenschaften..... | 11 |
| 2.2.3 Oberflächenbehandlungen | 18 |
| 2.3 Zielsetzung dieser Arbeit | 22 |
| 3 Materialien und Methoden | 25 |
| 3.1 Materialien | 25 |
| 3.2 Probenpräparation | 27 |
| 3.2.1 Lasertexturierung und Laseroberflächenbehandlung..... | 28 |
| 3.2.2 Thermochemische Behandlung..... | 33 |
| 3.2.3 Schrägschliff..... | 34 |
| 3.3 Tribologische Prüfung..... | 35 |
| 3.4 Begleitende Untersuchungen..... | 40 |
| 4 Ergebnisse | 45 |
| 4.1 Lasertexturierte Oberflächen..... | 45 |
| 4.1.1 Eigenschaften der Lasertexturen | 45 |
| 4.1.2 Reibungsverhalten | 50 |
| 4.1.3 Verschleißverhalten | 52 |
| 4.2 Vollflächig behandelte Oberflächen | 56 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2.1 | Eigenschaften der behandelten Oberflächen | 56 |
| 4.2.2 | Reibungsverhalten | 71 |
| 4.2.3 | Verschleißverhalten | 72 |
| 4.3 | Schräg geschliffene Oberfläche..... | 77 |
| 4.3.1 | Eigenschaften der behandelten Oberfläche | 77 |
| 4.3.2 | Reibungsverhalten | 79 |
| 4.3.3 | Verschleißverhalten | 82 |
| 5 | Diskussion | 89 |
| 5.1 | Überblick und Zusammenhang von Reibung und Verschleiß | 89 |
| 5.2 | Einfluss der Oberflächentopographie | 93 |
| 5.3 | Einfluss materialchemischer Veränderungen | 96 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 117 |
| | Literaturverzeichnis | 121 |

1 Einleitung

Die Reduzierung von Treibhausgasemissionen stellt eine der großen Herausforderungen unserer Zeit dar. Besonders in Mobilitätsanwendungen nimmt dabei die Reduzierung der Masse eine wichtige Rolle ein. Leichtmetalle können dazu einen wichtigen Beitrag zu einer ökologisch und ökonomisch nachhaltigen Entwicklung liefern. So werden beispielsweise Titanlegierungen besonders aufgrund ihrer hohen Festigkeiten bei jedoch geringer Dichte und ihrer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit geschätzt. Mit dem Ersatz von Stahlbauteilen durch solche aus Titanlegierungen kann bei ähnlicher Festigkeit eine Gewichtsersparnis von über 40 % erzielt werden. Aufgrund des relativ hohen Preises ist ihr Einsatz im Allgemeinen jedoch auf anspruchsvolle Anwendungen wie die Luft- und Raumfahrt oder die Medizintechnik beschränkt. Auch gelten die Reibungs- und Verschleißseigenschaften von Titanlegierungen als sehr ungünstig, was deren Verwendung in vielen Fällen weiter einschränkt oder gar verhindert. Hohe Verschleißraten und adhäsiver Verschleiß mit Werkstoffübertrag stellen typische Herausforderungen für solche Bauteile und Systeme dar. Zahlreiche Oberflächenbehandlungsverfahren wurden daher bereits an Titanlegierungen erprobt und können deren tribologische Eigenschaften verbessern. Durch den hohen Preis des Rohmaterials gelangt man mit dem zusätzlichen Einsatz einer Beschichtung jedoch schnell an die Grenzen der Wirtschaftlichkeit. Als mögliche Abhilfe kommt eine flexible und kostengünstige Oberflächenmodifikation mit Laserstrahlung in Frage.

Lasergestützte Oberflächenbehandlungen bieten vielen Möglichkeiten, von denen im Rahmen dieser Arbeit eine kanalartige Lasertexturierung, sowie eine flächige Laseroberflächenbehandlung untersucht wird. Die tribologischen Eigenschaften der behandelten Oberflächen werden unter-

sucht und mit etablierten Oberflächenbehandlungen verglichen. Der Fokus liegt dabei auf Materialveränderungen, die durch die Oberflächenbehandlung eingebracht werden, sowie deren Auswirkungen auf das tribologische Verhalten der Titanlegierung Ti6Al4V.

2 Stand der Forschung

2.1 Grundlagen der Tribologie

2.1.1 Reibungsmechanismen

Obwohl der Begriff der *Tribologie* erst 1966 durch H. Peter Jost eingeführt wurde, existiert diese wissenschaftliche Disziplin bereits wesentlich länger [1]. Sie ist die Lehre von Reibung, Verschleiß und Schmierung, und beschäftigt sich daher mit Phänomenen von aufeinander einwirkenden Flächen in Relativbewegung [2].

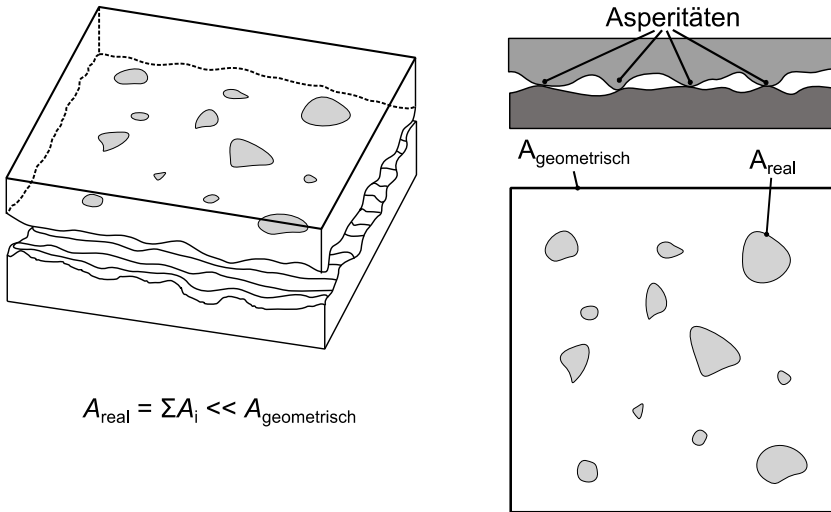
Die Reibungskraft kann als der Widerstand definiert werden, den ein Körper bei Bewegung über einen anderen Körper erfährt [3]. Leonardo da Vinci führte als erster wissenschaftliche Studien zur Reibung verschiedener Modellsysteme und experimenteller Aufbauten durch. Er entdeckte die Proportionalität von Reib- und Normalkraft, die heute nach Guillaume Amontons als *Amontons' Gesetz* benannt ist:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (2.1)$$

wobei μ den dimensionslosen Reibkoeffizienten beschreibt und F_R sowie F_N jeweils die Reib- und Normalkraft darstellen [2,4].

Aufgrund ihrer Rauheit berühren sich reale Festkörper im Allgemeinen nicht flächig, sondern nur an isolierten Kontaktstellen, den sogenannten Asperitäten. Werden zwei Körper durch eine Normalkraft in Kontakt gebracht, so bildet sich an den Asperitäten eine reale Kontaktfläche aus, bis sie groß genug ist, die aufgebrachte Normalkraft zu tragen. Die gesamte, reale Kontaktfläche ist stets wesentlich kleiner als die geometrische,

scheinbare Kontaktfläche [4,5] (siehe Abbildung 2.1). In Kontakt stehende metallische Asperitäten können sich unter Normal- und Tangentiallast plastisch verformen und sogenannte Mikroverschweißungen oder Haftbrücken (engl. *junctions*) ausbilden.



$$A_{\text{real}} = \sum A_i \ll A_{\text{geometrisch}}$$

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zweier rauher Oberflächen im Kontakt. Die reale Kontaktfläche ist deutlich kleiner als die sichtbare, geometrische Kontaktfläche. Nach [6,7].

Die makroskopische messbare Reibungskraft kann in vier grundlegende Reibungsmechanismen unterteilt werden [2]. Unter tangentialer Bewegung werden durch Adhäsion verursachte Haftbrücken abgeschert, was den Scher- oder Adhäsionsanteil der Reibungskraft darstellt. Aus dem Pflügen harter Asperitäten durch den weicheren Körper ergibt sich der Furchungsanteil [5,8,9]. In vielen tribologischen Kontakten spielt, z. B. bei Überrollung, auch die plastische Deformation der Kontaktpartner eine Rolle, was ebenfalls zu Energiedissipation im Reibkontakt führen kann [2]. Weiterhin kann insbesondere bei viskoelastischen Materialien

die elastische Spannungs-Dehnungs-Hysterese der in Kontakt stehenden Materialien zur Reibkraft beitragen [2,10]. In realen Kontakten wird im Allgemeinen von einer Überlagerung dieser Mechanismen sowie einer Wechselwirkung zwischen ihnen ausgegangen.

Bowden und Tabor postulierten, dass die an Metallen messbare Reibungskraft durch den Furchungsanteil F_P (engl. *ploughing*) und den Scheranteil F_S (engl. *shearing*) dominiert wird [5]:

$$F_R = F_S + F_P \quad (2.2)$$

Diese beiden Komponenten können weiter beschrieben werden durch:

$$F_R = \tau \cdot A_r + p' \cdot A' \quad (2.3)$$

Dabei ist τ die Scherfestigkeit des weicheren Materials, A_r die reale Kontaktfläche, p' die Fließspannung und A' die projizierte Fläche der gefurchten Spur in Gleitrichtung. Die Reibkraft hängt demnach eng mit dem Deformationsverhalten der tribologischen Kontaktpartner zusammen, da alle in der Gleichung enthaltenen Größen unter anderem vom Verformungsverhalten der Materialien im Kontakt beeinflusst werden [7]. Die absoluten Anteile von Scher- und Furchungsanteil sind schwierig zu bestimmen; für hinreichend harte und glatte Metalle wird der Furchungsanteil jedoch oft vernachlässigt [5]. Damit kann die Reibkraft angenähert werden durch:

$$F_R \approx \tau \cdot A_R \quad (2.4)$$

2.1.2 Verschleißmechanismen

Stehen zwei Körper in Kontakt und Relativbewegung zueinander, tritt im Allgemeinen an einem oder beiden Körpern ein fortschreitender Materialverlust auf, der als Verschleiß bezeichnet wird. In technischen Systemen

ist Verschleiß zumeist unerwünscht und es wird versucht, ihn zu minimieren [3]. Da es sich bei Verschleiß um einen komplexen Prozess handelt, gibt es unterschiedliche Ansätze ihn zu klassifizieren. Unter anderem gibt es Einteilungen nach der Art der Bewegung bzw. Kontaktkinematik (z. B. gleiten, oszillieren, rollen, fließen...) oder der Art des Gegenkörpers (z. B. Gleit-, Erosions-, Kavitationsverschleiß) [7]. Eine wichtige und gängige Klassifizierung von Verschleißmechanismen richtet sich nach den ablaufenden physikalischen und chemischen Wechselwirkungen; die vier häufigsten Verschleißmechanismen werden im Folgenden beschrieben.

Adhäsiver Verschleiß

Dieser Verschleißmechanismus steht in engem Zusammenhang mit dem fundamentalen Vorgang der Adhäsion. Bringt man zwei Körper in Kontakt zueinander, bilden sich Bindungen zwischen ihnen aus, die ionischer, kovalenter, metallischer oder sekundärer Natur sein können. Ist die Festigkeit der Schweißbrücken oder Kaltverschweißung höher als die des weniger festen Grundkörpers, erfolgt bei Scherbelastung die Trennung der Körper nicht im Kontaktpalt, sondern im weicheren Grundkörper. Dabei wird ein Teil des Werkstoffs auf den Gegenkörper übertragen, ein typisches Merkmal adhäsiven Verschleißes. Zudem ist einzig für diesen Verschleißmechanismus eine Korrelation zwischen Reibung und Verschleißrate möglich, da sich die Adhäsionskräfte sowohl auf Reibung als auch auf Verschleiß auswirken [6,11].

In vielen Fällen wird adhäsivem Verschleiß entgegengewirkt, indem man die Tribopartner durch einen Schmierfilm hoher Viskosität trennt und sich daher keine Bindungen aufbauen können. Auch die Verwendung verschiedener Werkstoffklassen in Paarung wie etwa Metall/Keramik oder Metall/Kunststoff kann die Neigung zum Kaltverschweißen verringern [12].

Abrasiver Verschleiß

Wenn harte Partikel oder harte Asperitäten des Gegenkörpers über eine weichere Oberfläche furchen und dabei Material entfernen, liegt abrasiver Verschleiß vor. Je nach Belastung, Abrasiv- und Grundkörperwerkstoff wird Material durch Mikropflügen, Mikrospanen oder Mikrobrechen entfernt. Durch eine wiederkehrende Belastung können auch Mikroermüdungsprozesse auftreten. Entscheidend für die Verschleißrate ist unter anderem das Härteverhältnis zwischen dem abrasivem Körper und dem Grundkörper. Das mikroskopische Erscheinungsbild abrasiven Verschleißes ist geprägt durch Furchen und Riefen in Gleitrichtung sowie eventuell eingebettete abrasive Partikel. Häufig können auch zuvor gebildete Verschleißpartikel, Werkstoffübertrag oder Reaktionsprodukte zu abrasivem Verschleiß führen [7,12].

Oberflächenzerrüttung

Infolge zyklischer tribologischer Belastung kann es zu einer Ermüdungsbelastung des oberflächennahen Materials kommen, was zu Oberflächenzerrüttung (auch Ermüdungsvererschleiß genannt) führt. Während dies auch bei Gleitkontakten auftreten kann, ist es eher typisch für Wälzkontakte wie Zahnräder oder Wälzlager. Dort liegen hohe Hertz'sche Pressungen und oft hohe Zyklenzahlen vor. Die Schadensentwicklung ähnelt dem eines reinen Ermüdungsbruches, dem lokale plastische Deformation, Rissbildung und -wachstum vorausgehen. Zu erkennen ist dieser Mechanismus an der Rissbildung an oder unter der Oberfläche sowie später einsetzender Delamination oder großen Ausbrüchen [2,5].

Tribochemische Reaktionen

Tribochemische Reaktionen können stattfinden, wenn die tribologische Belastung in einer chemisch aktiven Umgebung stattfindet. Sie stellen eine Überlagerung der Tribologie mit der chemischen Reaktion der Grundkörper mit dem Schmiermedium oder der Umgebung dar. Dabei können sich beide Anteile gegenseitig verstärken. Durch die Reibbelastung wird das

oberflächennahe Gefüge verändert und es wird stets neue Oberfläche geschaffen, die wiederum chemisch reagieren kann. Daher laufen auch Reaktionen ab, die unter stationären Bedingungen nicht oder nur langsam ablaufen. Dementsprechend können auch Werkstoffe tribochemisch reagieren, die eigentlich als chemisch träge oder sogar inert gelten, etwa rostfreie Stähle, Titanlegierungen oder Keramiken. Umgekehrt können die Produkte der chemischen Reaktion die Verschleißrate erhöhen, wenn diese zum Beispiel als harte Partikel vorliegen. Charakteristisch für tribochemische Reaktionen ist das Vorliegen von chemisch veränderten Verschleißpartikeln.

Einen häufigen Fall der tribochemischen Reaktionen stellt die Tribooxidation dar. Hier wird die Oxidation durch die tribologische Belastung beschleunigt. Häufig sind Metalloxide härter als das entsprechende Metall, weshalb die entfernten Oxidschichten ihrerseits abrasiv auf den Grundkörper wirken und so die Verschleißrate erhöhen [2,6].

2.2 Titan und Titanlegierungen

Verglichen mit anderen Metallen kann Titan als „neues“ Material betrachtet werden. Erst 1791 entdeckt und 1795 als neues Element identifiziert, dauerte es danach noch über 100 Jahre bis das Metall durch den Kroll-Prozess in großen Mengen aus dem Erz gewonnen werden konnte [13]. Erstmals wurde Titan 1948 kommerziell produziert und erfuhr in den folgenden Jahren vor allem durch die aufstrebende Luftfahrtbranche starkes Interesse [14].

Titanlegierungen bieten gegenüber anderen Materialien einige vorteilhafte Eigenschaften, die sie in vielen Anwendungen zum bevorzugten Werkstoff machen. An erster Stelle ist hier die hohe spezifische Festigkeit zu nennen, die sie als gute Leichtbauwerkstoffe qualifiziert. Reines Titan hat eine Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$. Durch Legieren sind hohe Festigkeiten erreichbar, so etwa in der α/β - Legierung Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si,

die eine Zugfestigkeit von bis zu 1300 MPa aufweist [14]. Titan bildet an Luft eine dichte native Oxidschicht von einigen Nanometern Dicke [15] und verfügt dadurch über eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Diese Passivschicht besteht im Wesentlichen aus TiO_2 , kann jedoch auch Oxide anderer Legierungselementen enthalten [16]. Da Titan einen hohen Schmelzpunkt von 1670 °C hat, ist im Gegensatz zu anderen Leichtmetallen auch für Anwendungen bei erhöhter Temperatur geeignet [14]. Durch die energieaufwändige Extraktion aus dem Erz sowie die schwierige Verarbeitbarkeit durch Umformung und Zerspanung sind Bauteile aus Titanlegierungen gegenüber vielen anderen Werkstoffen deutlich teurer [14,17]. Auf die Masse bezogen, ist bereits die Herstellung des Rohmaterials etwa 30-mal teurer als die von Stahl und etwa sechsmal teurer als die von Aluminium [18]. Durch den hohen Preis ist der Einsatz von Titanlegierungen bisher typischerweise auf solche Anwendungen beschränkt, die hohe Anforderungen an den Werkstoff stellen.

Nach wie vor ist die Luft- und Raumfahrtindustrie der Hauptabnehmer für Titan und seine Legierungen [19]. Durch die hohen spezifischen Festigkeiten können die Nutzlast und damit auch die Wirtschaftlichkeit von Flugzeugen und Raumfahrzeugen erhöht werden. Häufig werden Titanlegierungen dort eingesetzt, um andere Werkstoffe wie Stähle, Aluminium- und Nickelbasislegierungen zu ersetzen. Vielfach werden sie in Anwendungen des Flugzeugrumpfs, der Hydraulikleitungen und Fahrwerke, sowie der Triebwerke eingesetzt. Im Bereich der Raumfahrt stellen Treibstoff- und Satellitentanks ein klassisches Anwendungsgebiet für Titanlegierungen dar [14]. Eine wichtige Rolle spielen Titanlegierungen auch im Bereich der Medizintechnik. Hier sind neben der Festigkeit insbesondere die hohe Korrosionsbeständigkeit und die daraus folgende gute Biokompatibilität von entscheidender Bedeutung. Technisch reines Titan und Titanlegierungen finden unter anderem Verwendung als Schrauben, Implantate sowie als Knochenersatz im Bereich künstlicher Gelenke [20]. Gegenüber konkurrierenden Materialien wie rostfreien Stählen und CoCrMo kommt Titan hier noch sein relativ niedriger E-Modul zugute, da

dieser näher an dem von Knochen liegt [14,20]. Wegen ihrer außerordentlichen Korrosionsbeständigkeit werden Titanwerkstoffe außerdem in der chemischen Industrie verwendet, unter anderem im Apparatebau für Ventile, Rohre und Behälter, wenn stark korrosive Stoffe verarbeitet werden müssen. Auch gegen Meerwasser sind Titanlegierungen korrosionsbeständig und werden daher zudem im Schiffsbau und in der Offshore-Technik eingesetzt [14,21].

2.2.1 Systematik der Titanwerkstoffe

Titan erfährt bei 882 °C eine allotrope Transformation der Gitterstruktur von einer hexagonalen α -Phase zu einer kubisch-raumzentrierten β -Phase. Durch gezieltes Legieren von Titan können eine oder auch beide Phasen stabilisiert werden und es ist möglich, dass die Hochtemperatur- β -Phase auch bei Raumtemperatur vorliegt [13]. Die Wirkung einzelner Legierungselemente auf die α - und β -Gebiete im Phasendiagramm ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Abhängig von der vorliegenden Phasenverteilung bei Raumtemperatur werden die Legierungen als α -, α/β - oder β -Legierung klassifiziert.

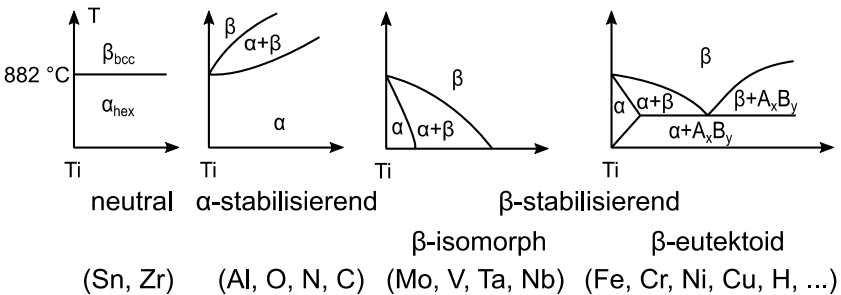


Abbildung 2.2: Einfluss verschiedener Legierungselemente auf das Phasendiagramm von Titanlegierungen, nach [14]

Titanlegierungen werden außerdem gemäß ASTM B348 in „Grades“ eingeteilt. Dabei stellen die Grades 1 bis 4 technisch reines Titan (engl. *commercially pure*, CP) mit wachsendem Sauerstoffgehalt und steigender Festigkeit dar.

Die in dieser Arbeit verwendete α/β -Legierung Ti6Al4V wird auch als Grade 5 bezeichnet. Weitere Schreibweisen und Bezeichnungen für diese Legierung sind unter anderem Ti-6Al-4V, TiAl6V4, Ti64, TC4, IMI 318, UNS R56400 und DIN 3.7165. Im Jahr 1954 eingeführt, stellt sie noch immer die mit Abstand wichtigste und meistverwendete Titanlegierung dar. Ihr Anteil am gesamten Titanmarkt lag 1998 bei 56 % [22], neuere Quellen geben einen Marktanteil von 75-85 % an [19]. Die Legierung wird vor allem aufgrund ihrer ausgewogenen Eigenschaften eingesetzt. Sie bietet gute Festigkeit, Duktilität, Bruchzähigkeit, Korrosions- und Temperaturbeständigkeit, sowie Form- und Schweißbarkeit [19,23]. Viele neuere Legierungen können zudem als Weiterentwicklungen von Ti6Al4V betrachtet werden.

2.2.2 Tribologische Eigenschaften

Nach der großtechnischen Erschließung von Titan Anfang der 1950er Jahre wurde bereits kurze Zeit später auf dessen ungünstige Reibungs- und Verschleißigenschaften hingewiesen [24–28].

Die tribologischen Eigenschaften von Titanlegierungen unterscheiden sich grundlegend von denen anderer Metalle wie Stahl, Gusseisen oder Aluminium. Das Verschleißverhalten ist in fast allen Fällen durch ausgeprägten adhäsiven Verschleiß und Materialübertrag bestimmt, der bereits bei geringen Pressungen einsetzt und in hohen Verschleißraten resultiert [29–34]. Während man adhäsivem Verschleiß oft mit dem Einsatz höherviskoser Schmierstoffe begegnet, wurde dies an Titan für fast wirkungslos befunden [35].

Qu et al. führten reversierende, ölgeschmierte Versuche an Ti6Al4V und SAE G3500 Graugussproben durch, mit einem chrombeschichteten Ring als Gegenkörper. Obwohl Ti6Al4V eine höhere Härte aufweist als der verwendete Grauguss, lag der Reibkoeffizient der Ti6Al4V-Paarung um den Faktor drei höher, das Verschleißvolumen sogar um den Faktor 2000 [36]. Budinski [21] untersuchte den Widerstand von Titanwerkstoffen gegen Fressen (engl.: *galling resistance*), mit dem Ziel, den besten Gegenkörper für ein Tribosystem mit Ti6Al4V bzw. Titan Grade 2 zu finden. Von den insgesamt 15 verschiedenen Gegenkörpern führte zwar nur einer zum Fressen der Paarung, jedoch zeigten auch alle anderen Materialübertrag und hohen Verschleiß der Titanprobe. Qu et al. [37] führten tribologische Versuche an Ti6Al4V und Ti6Al2Sn4Zr2Mo in Kontakt mit Stahl, zwei Keramiken sowie PTFE durch. Mit Ausnahme des polymeren PTFE-Gegenkörpers zeigten alle Reibpartner Materialübertrag vom Titangrundkörper. In Zusammenhang mit Materialtransfer steht auch der häufig beobachtete hohe und unstete Verlauf des Reibkoeffizienten in tribologischen Systemen mit Titanlegierungen [30,32,37–42]. Dieses teilweise als „stick-slip“ beschriebene Verhalten wurde teilweise so erklärt, dass sich eine Transferschicht im Tribosystem aufbaut; durch die Materialhaftungen liegt ein hoher Reibkoeffizient vor. Wird die Festigkeit dieser Schicht überschritten, löst sie sich ab und es liegt für kurze Zeit wieder ein niedriger Reibkoeffizient vor, bis sich erneut eine Transferschicht bildet [30,37,39].

Während die Neigung zu adhäsivem Verschleiß bestimmend für das tribologische Verhalten von Titanlegierungen in vielen technischen Systemen ist, sind deren Eigenschaften auch unter abrasiver Beanspruchung nicht optimal. Budinski befand, dass das abrasive Verschleißvolumen an Titan Grade 2 sowie Ti6Al4V etwa 15-mal so hoch wie an gehärtetem Werkzeugstahl D2 (entspricht X153CrMoV12) ausfiel [21]. Er empfahl, dass der Einsatz dieser Legierungen im Fall von abrasiver Beanspruchung generell vermieden werden sollte. Auch im Wechselspiel mit adhäsivem Verschleiß kann der geringe abrasive Verschleißwiderstand problematisch

sein, da der adhäsiv übertragene Titanwerkstoff wiederum abrasiv auf den Titangrundkörper wirken kann [31].

Viele grundlegende Untersuchungen zur Titantribologie wurden in den 1950er und 60er Jahren im Zuge des Titanbooms in der Luftfahrt durchgeführt. Erst in jüngerer Vergangenheit zeigt sich wieder ein wachsendes Interesse an der Verwendung dieser Werkstoffe. Bis heute gibt es keine singuläre Erklärung für die schlechten tribologischen Eigenschaften von Titan und seiner Legierungen [43]. Jedoch gilt der Einfluss einiger charakteristischer Materialeigenschaften als wahrscheinlich. Die diskutierten Ursachen reichen von makroskopisch messbaren über mikrostrukturelle bis hin zu atomaren Eigenschaften des Titans, die im Folgenden zusammengefasst werden sollen.

Einfluss der mechanischen Eigenschaften und Gitterstruktur

Makroskopisch betrachtet, verfügen Titan und seine Legierungen über eine geringe Scherfestigkeit und Kaltverfestigung, was die tribologischen Eigenschaften in negativer Art und Weise beeinflusst [44]. Beides führt zu geringem Widerstand gegen die Vergrößerung der Kontaktfläche [3]. In der Folge bildet sich eine große reale Kontaktfläche aus, was wiederum die Adhäsions- und Reibungskräfte ansteigen lässt [7].

Metalle mit hexagonaler Gitterstruktur zeigen aufgrund ihrer eingeschränkten Duktilität im Allgemeinen niedrigere Reibwerte als kubisch flächenzentrierte oder -raumzentrierte Metalle [3,7,45,46]. Titan weist diesbezüglich ein unerwartetes Verhalten auf. Trotz der hexagonalen Gitterstruktur kann reines α -Titan nicht als dichtest gepackt betrachtet werden, da das c/a -Verhältnis mit 1,588 deutlich unter dem einer dichtesten Packung liegt (1,633). Die hexagonale Elementarzelle ist also senkrecht zur Basalebene, entlang der c -Achse gestaucht, wodurch bei plastischer Verformung neben Versetzungsgleiten auf der Basalebene auch prismatisches Gleiten vorliegt [45,47,48]. Somit stehen für die plastische Verfor-

mung mehr Gleitsysteme zur Verfügung als von einer hexagonal dichtesten Packung zu erwarten wäre und Titanlegierung verhalten sich trotz ihrer Gitterstruktur duktil.

Durch Legieren von Titan kann die hexagonale Elementarzelle entlang der c -Achse gestreckt werden, wodurch sich das c/a -Verhältnis dem idealen annähert und prismatisches Versetzungsgleiten verhindert wird. Dementsprechend wurde von Buckley et al. gezeigt, dass durch Zulegieren von Zinn, Aluminium oder Sauerstoff der Reibkoeffizient von Titan deutlich gesenkt werden kann [45,49].

Jedoch können die mechanischen Eigenschaften der Titanlegierungen nicht allein deren außergewöhnliches tribologisches Verhalten erklären. Mehrere Studien wurden durchgeführt mit dem Ziel, verschiedene Legierungen zu vergleichen [26,37,50–53]. Es wurde trotz unterschiedlicher Festigkeiten und Mikrostrukturen jeweils ein ähnliches Verschleißverhalten für die verglichenen Legierungen festgestellt. Insbesondere wurde auch für (metastabile) β -Legierungen mit kubisch-raumzentrierter Gitterstruktur ähnliches tribologisches Verhalten gefunden, wie für α -Legierungen mit hexagonaler Gitterstruktur [50–52]. Es ist daher naheliegend, dass neben der Gitterstruktur und den mechanischen Eigenschaften auch andere physikalische und chemische Eigenschaften von Titan für die tribologischen Eigenschaften verantwortlich sind.

Einfluss der Oxidschicht

Titan bildet an Luft eine dichte Oxidschicht, die es unter anderem sehr korrosionsbeständig macht. Diese native Oxidschicht bietet jedoch keinen Schutz vor tribologischer Beanspruchung [31,44]. Dies ist zum einen durch die geringe Dicke der Schicht von nur einigen Nanometern bedingt, wodurch Asperitäten des Gegenkörpers leicht die Schicht durchbrechen können [30]. Zum anderen liegt das Pilling-Bedworth-Verhältnis, das Verhältnis der molaren Volumina von Metalloxid und Metall, für das thermo-

dynamisch stabilste Titanoxid TiO_2 bei 1,73. Es bestehen daher Druckeigen-
spannungen, was die Delamination der Oxidschicht und dadurch di-
rekten metallischen Kontakt begünstigt [44,54]. Zudem kann TiO_2 als ein
Oxid mit hohem kovalenten Bindungsanteil aufgefasst werden [55]. Kova-
lent gebundene Keramiken zeigen gegenüber ionisch gebundenen eine ge-
ringere Beeinflussung durch Schmierstoffe, was mit der geringeren Ad-
sorption von polaren Schmierstoff-Endgruppen auf der unpolaren
Oberfläche erklärt werden kann [56]. Es wurde weiterhin berichtet, dass
Bruchstücke der delaminierten Oxidschicht im weiteren Verlauf zu abra-
sivem Verschleiß an polymeren Gegenkörpern führen können [20].

Verschiedene Autoren berichteten hingegen von der schützenden Wir-
kung einer bis zu einige 10 μm dicken, sauerstoffreichen Tribooxidations-
schicht. Diese wird unter anderem bei erhöhter Versuchstemperatur aus-
gebildet [57]. Mao et al. [58] fanden bei ungeschmierten Versuchen mit
einem Ti6Al4V-Pin auf einer Stahlscheibe ab einer Temperatur von 500 °C
eine niedrigere Verschleißrate als bei Temperaturen unterhalb von
400 °C. Zudem wurde ein Übergang von adhäsivem und abrasivem Ver-
schleiß hin zu Tribooxidation bei höheren Temperaturen festgestellt.
Ähnliche Effekte wurden für ebenfalls ungeschmierte Versuche mit vari-
ierender Gleitgeschwindigkeit beobachtet [59,60]. Hier lag bei hoher
Gleitgeschwindigkeit eine niedrigere Verschleißrate sowie niedrigere Rei-
bung vor, was auf die Ausbildung einer schützenden Tribooxidations-
schicht zurückgeführt wurde. Es wurde zudem von einem Wechsel von
adhäsivem und Delaminationsverschleiß zu oxidativem Verschleiß bei
steigender Gleitgeschwindigkeit berichtet.

Wirksamkeit von Schmierstoffen und Einfluss der Wärmeleitfähigkeit

Eine der auffälligsten Eigenschaften von Titanlegierungen ist, dass sie
durch gewöhnliche, kohlenwasserstoffbasierte Schmierstoffe nur unge-
nügend geschmiert werden [27,61,62]. Während Reibung und Verschleiß
an anderen Werkstoffen wie Stahl oder Aluminium unter Schmierung

stark gesenkt werden können, reagieren Titanlegierungen kaum auf die Präsenz eines Schmierstoffs, was exemplarisch in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

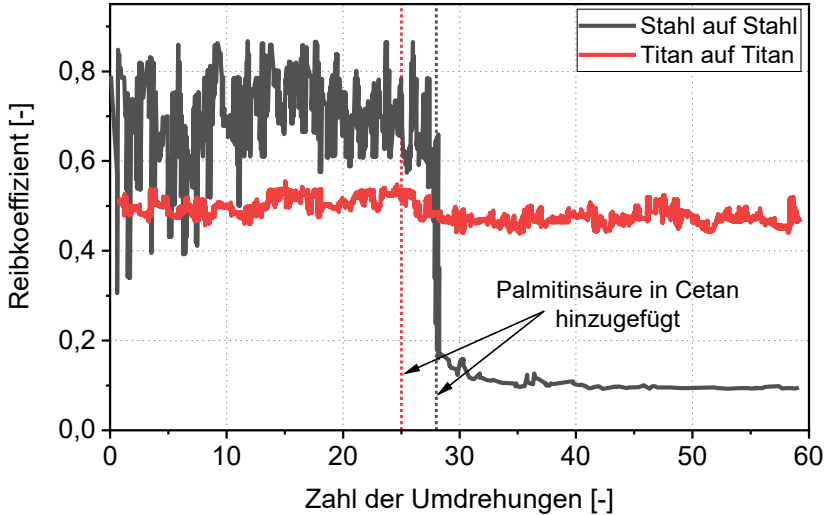


Abbildung 2.3: Reibwertverläufe einer Stahl- und einer Titangleitpaarung bei Hinzufügen eines Schmiermediums, nach Rabinowicz [35]. Die Versuche wurden im einsinnigen Gleitkontakt in Kugel-Platte-Geometrie mit 1 kg Totgewicht und einer Gleitgeschwindigkeit von 4 cm/s durchgeführt.

Rabinowicz [25,35,63] sowie Tian et al. [64] führten umfangreiche Versuche zur Schmierbarkeit von Titan mit verschiedenen Medien durch. Sie befanden, dass der Einfluss konventioneller, mineralölbasierter Schmierstoffe auf Reibung und Verschleiß der Titantribosysteme nur gering war. Auch die Zugabe von EP-Additiven (engl. *extreme pressure*) zeigte nur schwache Wirkung, was zum Teil daran liegen mag, dass diese vorrangig für Eisenwerkstoffe entwickelt wurden [36]. Als Erklärungsansatz wurde die geringe Adsorption bzw. Adhäsion der Kohlenwasserstoffketten auf der Titan(oxid)oberfläche angeführt [35,65]. Die größte Verbesserung

des tribologischen Verhaltens konnte mit halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Halocarbonöl 11-14 und Diiodmethan erreicht werden [35]. Andere Autoren berichteten unabhängig davon von ähnlichen Beobachtungen [62,66]. Halogenierte Kohlenwasserstoffe versprechen demnach aufgrund ihrer polaren Gruppen eine bessere Adsorption der Schmierstoffmoleküle auf der Oberfläche als unpolare Kohlenwasserstoffketten.

Die thermische Leitfähigkeit von Titan ist im Vergleich zu anderen Metallen gering, was im Reibkontakt eine Erhöhung der Kontakttemperatur bewirkt. Dies kann zu lokal gesteigerter plastischer Deformation und Vergrößerung der Kontaktfläche führen [30]. Zudem kann eine erhöhte Kontakttemperatur Diffusionsgeschwindigkeiten und Adhäsionskräfte erhöhen, was sich ebenfalls nachteilig auf die Tribologie auswirkt [30]. Schmierstoffe sind dann tribologisch am wirksamsten, wenn sie auf der Oberfläche der Körper adsorbiert werden. Die Überschreitung einer kritischen Oberflächentemperatur führt dagegen zur Desorption von Schmierstoffmolekülen, was folglich die Wirksamkeit der Schmierstoffe herabsetzen könnte [3,67,68]. So konnte gezeigt werden, dass der bei Raumtemperatur auf Titan wirksame Schmierstoff Halocarbonöl 14-25 bei Erhöhung der Versuchstemperatur zunehmend unwirksam wurde [35]. Umgekehrt waren bei Raumtemperatur wenig wirksame Schmierstoffe wie Tetrachlormethan bei einer Temperatur von -15 °C deutlich effektiver.

Einfluss der Elektronenkonfiguration

Teilweise wird auch die Elektronenstruktur von Materialien als möglicher Einfluss auf Adhäsion und adhäsiven Verschleiß erachtet [69–72]. Dementsprechend kann auf atomarer Ebene die Elektronenstruktur des Titans zur Erklärung der tribologischen Eigenschaften herangezogen werden.

Pauling fand, dass die Übergangsmetalle sich durch unterschiedliche Anteile an *d-bond*-Charakter auszeichnen [73]. Die Belegung des d-Elektro-

nenbandes steht demnach, neben vielen anderen physikalischen Eigenschaften, auch in Zusammenhang mit der chemischen Aktivität der Oberfläche des jeweiligen Elements, wobei ein geringer Anteil an *d-bond*-Charakter eine aktive Oberfläche bedeutet [74,75]. Buckley und Miyoshi konnten die Reibeigenschaften verschiedener reiner Metalle mit ihrem Anteil an *d-bond* Charakter korrelieren. Dabei zeigten Metalle mit einem niedrigen Anteil an *d-bond* Charakter (z. B. Titan) höhere Reibwerte im Kontakt mit verschiedenen Keramiken [74–76] und in Eigenpaarung [77].

Eine ähnliche Theorie wurde von Samsonov et al. [78] vorgeschlagen. Sie argumentierten, dass Titan über einen geringen Anteil stabiler d^5 -Elektronen verfügt. Der entsprechend hohe Anteil nichtlokalisierter Elektronen ist demnach der Grund für die ausgeprägte chemische Interaktion mit dem Gegenkörper.

Viele der beschriebenen mechanischen, chemischen oder atomaren Eigenschaften von Titan treffen auch auf andere Werkstoffe zu, deren tribologische Eigenschaften jedoch deutlich besser sind als die der Titanlegierungen. So gilt zum Beispiel auch Aluminium als sehr reaktiv und bildet an Luft eine deckende Oxidschicht, verfügt anders als Titan allerdings über eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Auch rostfreie Stähle können duktil sein und weisen eine geringe Wärmeleitfähigkeit auf, sie sind allerdings nicht so reaktiv wie Titan und bilden daher weniger feste Verschweißungen. Demzufolge scheint weniger ein einzelner der genannten Punkte entscheidend für die beobachteten tribologischen Eigenschaften zu sein als vielmehr die Wechselwirkung und Kombination aller Faktoren.

2.2.3 Oberflächenbehandlungen

Da die ungünstigen tribologischen Eigenschaften von Titanwerkstoffen bereits früh bekannt waren, galt ihre Anwendbarkeit bald als auf nicht-tribologische Anwendungen beschränkt [31]. Folglich wurde daran geforscht, diese Eigenschaften zu verbessern, um trotz der tribologischen

Nachteile das Potential von Titanlegierungen nutzen zu können. Dementsprechend gibt es eine Vielzahl an Techniken und Methoden zur Verschleißreduzierung an Titanlegierungen und wohl kaum eine Methode des „Surface Engineering“ wurde noch nicht auf diese Werkstoffe angewendet. Sowohl mechanische als auch thermochemische Verfahren, sowie viele Arten weicher oder harter Beschichtungen, wurden bereits auf Titanlegierungen getestet. Ein Überblick über verschiedenste Oberflächenbehandlungen zur Reibungs- und Verschleißreduzierung an Titanlegierungen ist in der Literatur [21,34,79–82] gegeben und wird hier nicht erneut diskutiert.

Lediglich auf drei Möglichkeiten der tribologischen Optimierung von Titanlegierungen soll an dieser Stelle vertieft eingegangen werden.

Zunächst sind die Verfahren der thermischen Oxidation zu nennen, die je nach Verfahren als *thermal oxidation* (TO), *oxygen diffusion* (OD) oder *ceramic conversion treatment* (CCT) bezeichnet werden [83]. Unterschieden werden muss einerseits zwischen Verfahren, die explizit eine dicke Oxidschicht an der Oberfläche erzeugen (CCT), gefolgt von einer sauerstoffreichen Diffusionszone. Andererseits existieren auch Verfahren, die ausschließlich eine Diffusionszone zum Ziel haben.

Bereits 1950 wies Worner darauf hin, dass die Oberfläche von Titan mittels thermischer Oxidation gehärtet werden kann [84]. Dieser Effekt geht unter anderem darauf zurück, dass Sauerstoff (wie auch Stickstoff und Kohlenstoff) bevorzugt die interstitiellen Oktaederlücken des Titangitters belegt, wodurch das c/a-Verhältnis der Elementarzelle erhöht und die Zahl der aktiven Gleitsysteme begrenzt wird [85]. Bis zu 33 At.-% Sauerstoff können interstitiell in α -Titan gelöst werden [86]. Lange Zeit wurde dieser Effekt, aufgrund der damit verbundenen Reduktion der Duktilität und Ermüdungsfestigkeit, als Problem wahrgenommen und nicht technisch genutzt [83,87]. Noch heute wird eine sauerstoffreiche Diffusionschicht an Titanwerkstoffen infolge der α -stabilisierenden Wirkung des

Sauerstoffs als *alpha-case* bezeichnet und deren maximale Dicke beispielsweise in SAE AMS 4928 festgelegt. Dennoch existiert inzwischen eine Vielzahl an Veröffentlichungen, die sich mit dem tribologischen Verhalten von thermisch oxidierten Titanlegierungen auseinandersetzen [31,36,54,88–94]. Neben den fraglichen Auswirkungen der Behandlung auf die Ermüdungsfestigkeit mechanisch beanspruchter Bauteile stellte vor allem eine ausreichende Haftung der Oxidschicht zum Substrat eine große Herausforderung dar. Besonders sind hier Arbeiten aus der Gruppe von Dong zu nennen, die durch Variation von Behandlungstemperatur und -dauer eine bis zu 2 μm dicke und gut haftende Titanoxidschicht erzeugen konnten. Durch die Behandlung wurde unter geschmierten Wälzbedingungen eine Reduktion der Verschleißmasse um zwei Größenordnungen erzielt, sowie ein niedrigerer, gleichmäßiger Reibkoeffizient [31,89]. Die tribologischen Eigenschaften wurden durch das bessere mechanische Verhalten der (keramischen) Oxidschicht und das Ausbleiben adhäsiver Bindungen erklärt. Außerdem wurde eine bessere Benetzbarkeit der Oberfläche mit dem Schmierstoff aufgrund der (gegenüber der metallischen Oberfläche) ionischen Natur des Oxids diskutiert. Entsprechend wurde festgestellt, dass nach einer Entfernung des Oxids zwar eine harte, sauerstoffreiche Diffusionszone zurückbleibt, die unter abrasiver Beanspruchung auch eine Verschleißreduzierung zur Folge hat [43]. Die Neigung zu adhäsivem Verschleiß und Werkstoffübertrag konnte dadurch aber nicht oder nur geringfügig verbessert werden [30,95]. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Blau et al. [36], die die Oxidschicht nach der Oberflächenbehandlung entfernten, um die sauerstoffreiche Diffusionszone freizulegen. Sie fanden trotzdem eine Verringerung der Verschleißrate um sechs Größenordnungen gegenüber der unbehandelten Ti6Al4V-Referenz. In diesem Fall wurden die Ergebnisse auch durch die Bildung einer Zinkdialkyldithiophosphat (ZDDP)-Additivschicht erklärt. Bailey und Sun führten ungeschmierte Versuche an thermisch oxidiertem CP Titan durch [54]. Sie schlussfolgerten, dass einerseits die Oxidschicht einen niedrigeren und konstanteren Reibwert

verursachte, jedoch auch die Diffusionszone die Verschleißrate im Vergleich zum Grundmaterial deutlich verringerte.

Aufgrund ihrer Flexibilität und Präzision haben sich zudem verschiedene lasergestützte Methoden für die Oberflächenbehandlung zunehmend etabliert, die auch bei Titanlegierungen zum Einsatz kommen [96]. Unter anderem wurde die Laseroberflächentexturierung eingesetzt [42], teilweise in Kombination mit Plasmanitrierung [97], DLC-Beschichtung [98] oder Festschmierstoff [41,99]. Falls gesondert untersucht, war der Effekt der Textur selbst auf das Verschleißverhalten oft nur gering ausgeprägt [41,97,99,100]. Die Verbesserungen wurden auf eine erhöhte Haftung des Festschmierstoffs sowie das Einfangen von Verschleißpartikeln durch die Lasertexturen zurückgeführt. Weitere Möglichkeiten der Oberflächenbehandlung mittels Laserstrahlung stellen zum Beispiel die Laseroxidation [101], das Laserumschmelzen [102–104] und die Lasernitrierung [105–108] dar. Diese Verfahren führen durch hohe Abkühlraten zu einem feinkristallinen Gefüge und im Falle von Nitrierung und Oxidation auch zu einer chemischen Veränderung der Lasereinflusszone. Titan wird durch interstitiellen Sauerstoff und Stickstoff stark verfestigt [109,110], was sich in erhöhten Oberflächenhärten niederschlägt. Neben Härtemessungen wurden teilweise auch tribologische Versuche durchgeführt; verbesserte Verschleißigenschaften wurden meist ausschließlich durch die höhere Oberflächenhärte erklärt [101,102,104,107,108]. Die größte Schwierigkeit von Oberflächenbehandlungen, die ein Aufschmelzen des Materials beinhalten, stellt die Neigung zur Bildung von Oberflächenrisen dar [82,102,104,111,112].

Andere Verfahren wie die Ionenstrahl-, Gas- oder Plasmanitrierung können ebenfalls zur Oberflächenbehandlung von Titanlegierungen verwendet werden und kommen ohne eine Schmelzphase aus [82]. Durch geringere Diffusionsraten in der festen Phase sind die Behandlungszeiten im Allgemeinen jedoch länger. Während die Struktur der behandelten

Schichten bei den lasergestützten Verfahren durch Konvektionsströmungen des Schmelzbads beeinflusst wird, liegt bei den anderen Nitrierungsverfahren ein typischer, schichtweiser Aufbau vor. Je nach Prozessparametern wird eine oberflächennahe, keramische Ti_2N - oder TiN -Verbindungsschicht erzeugt, gefolgt von einer stickstoffreichen Diffusionszone [82].

2.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Titanlegierungen besitzen aufgrund ihrer guten mechanischen und chemischen Eigenschaften großes Potential in verschiedenen Anwendungsfeldern. Für deren umfassende Nutzung stellen die nachteiligen tribologischen Eigenschaften oft einen begrenzenden Faktor dar.

Es wurde gezeigt, dass diverse Materialeigenschaften Einfluss auf das tribologische Verhalten von Titanlegierungen haben. Viele dieser Eigenschaften können im oberflächennahen Bereich mittels Laserstrahlung verändert werden. Diese Arbeit soll daher Möglichkeiten erkunden, mittels lasergestützter Methoden die Reibungs- und Verschleißigenschaften der wichtigsten Titanlegierung $Ti6Al4V$ zu verbessern. Zwar wurden viele etablierte Oberflächenbehandlungen bereits an Titanlegierungen erprobt, deren tribologische Eigenschaften jedoch nur im Hinblick auf die anwendungsbezogene Verringerung des Verschleißes untersucht. Die dem tribologischen Verhalten von Titanlegierungen zugrundeliegenden Mechanismen sind daher nur unzureichend aufgeklärt.

Zunächst werden durch Laserstrahlung kanalartige Texturen auf die Oberfläche aufgebracht und deren Auswirkungen auf das tribologische Verhalten von $Ti6Al4V$ in fettgeschmierter Paarung mit $100Cr6$ -Stahl untersucht. Später wird diese Textur in eine flächige Oberflächenbehandlung überführt und mit anderen, etablierten Methoden verglichen. Zuletzt wird anhand einer speziell präparierten Probe der Übergang zwischen

verschiedenen Verschleißmechanismen für dieses tribologische System näher untersucht.

3 Materialien und Methoden

3.1 Materialien

Die tribologischen Grundkörper dieser Arbeit wurden aus der α/β -Legierung Ti6Al4V hergestellt, die von ARA-T (Dinslaken, Deutschland) gemäß der Luftfahrtnorm SAE AMS 4928 bezogen wurde. Nominell sind dieser Titanlegierung 6 Ma.-% Aluminium und 4 Ma.-% Vanadium zugesetzt, demnach werden α - und β -Phase stabilisiert (vgl. Abbildung 2.2). Die genauen Legierungsspezifikationen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Das Material lag in geglühtem Zustand vor, mit einer globularen Mikrostruktur, einer mittleren Korngröße von etwa 5 μm und einem Anteil der β -Phase von rund 10 % (siehe Abbildung 3.1). Die typischen mechanischen Kennwerte der Legierung sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Tabelle 3.1: Chemische Legierungsspezifikation von Ti6Al4V gemäß SAE AMS 4928

| Element [Ma.-%] | |
|-----------------|---------------|
| Titan | Balance |
| Aluminium | 5,50 - 6,75 |
| Vanadium | 3,50 - 4,50 |
| Eisen | $\leq 0,30$ |
| Sauerstoff | $\leq 0,20$ |
| Kohlenstoff | $\leq 0,08$ |
| Stickstoff | $\leq 0,05$ |
| Wasserstoff | $\leq 0,0125$ |

Tabelle 3.2: Mechanische Eigenschaften von Ti6Al4V

| Kennwert | Einheit | Ti6Al4V |
|-------------------|----------------------|--------------------|
| Dichte | [g/cm ³] | 4,43 ^a |
| Elastizitätsmodul | [GPa] | 112 ^a |
| Streckgrenze | [MPa] | > 827 ^b |
| Zugfestigkeit | [MPa] | > 896 ^b |
| Härte | [HV3] | 325 ^c |

a nach Donachie [113]

b nach SAE AMS 4928

c eigene Messung

Als Gegenkörper kamen zylinderförmige Wälzkörper aus 100Cr6 RC-10x10 C der Firma SKF (Schweinfurt, Deutschland) mit den Maßen $\varnothing 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ zum Einsatz. Die Mikrostruktur des Stahls besteht aus angelassenem Martensit, die makroskopische Härte beträgt 750 HV3. Die in den tribologischen Versuchen verwendete Mantelfläche der Zylinder verfügt in den Randbereichen über ein logarithmisches Profil (siehe Abbildung 3.2). Im eigentlichen Einsatzgebiet des Wälzkontakts sollten so Spannungsüberhöhungen an den Kanten des Wälzkörpers vermieden werden. Im Triboversuch wird dadurch die Ausrichtung des Linienkontakts erleichtert und die Gefahr einer asymmetrischen Belastung der Proben, sogenannten Kantenträgern, verringert.

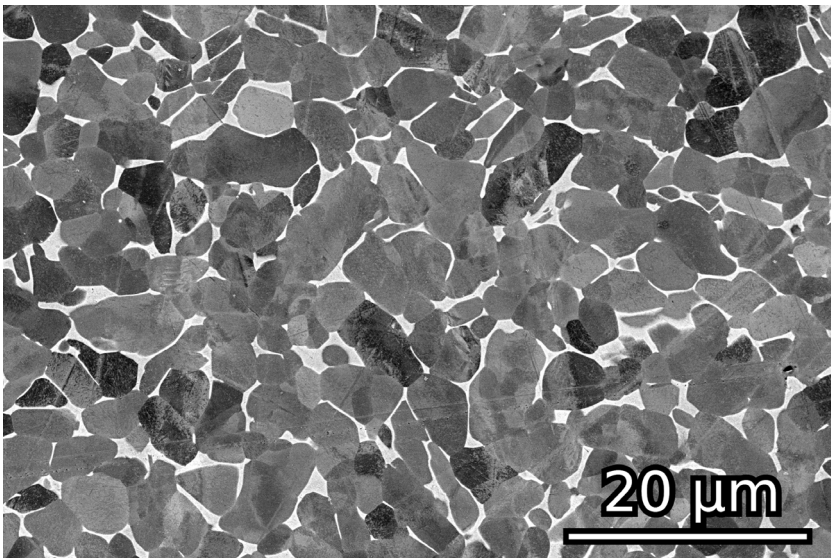


Abbildung 3.1: Globulare Mikrostruktur der verwendeten Legierung Ti6Al4V, aufgenommen im REM-Rückstreuelektronenkontrast. Helle Anteile stellen die β -Phase dar, dunklere Anteile die α -Phase.

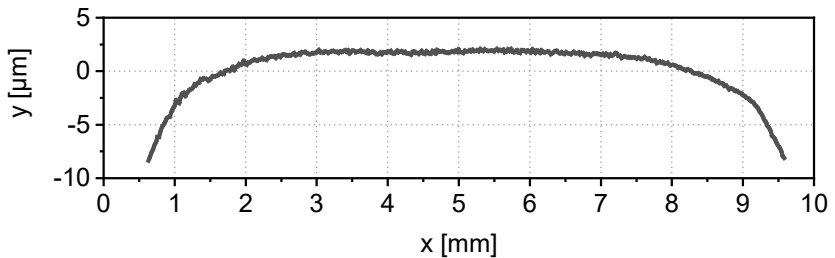


Abbildung 3.2: Oberflächenprofil der Mantelfläche des zylindrischen 100Cr6-Gegenkörpers entlang der Zylinderachse

Als Schmierstoff wurde das Luftfahrt-Universal Fett Aeroshell Grease 33 (Shell, Hamburg, Deutschland) verwendet. Das Fett basiert auf synthetischem Kohlenwasserstoff-/Ester-Basisöl in einem Lithiumkomplex und enthält Korrosions-/Oxidationsinhibitoren sowie EP-Additive. Es weist eine kinematische Basisölviskosität von $14,2 \text{ mm}^2/\text{s}$ und $3,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ beziehungsweise $100 \text{ }^\circ\text{C}$ auf [114]. Der Walkpenetrationswert nach ASTM D217 gibt die Eindringtiefe eines genormten Konus in ein Schmierfett nach vorherigem Walken an. Für Aeroshell Grease 33 liegt der Walkpenetrationswert bei 297 (gemessen in $0,1 \text{ mm}$), was einer NLGI Konsistenzklasse von 1 bis 2 entspricht [114].

3.2 Probenpräparation

Platten mit den Maßen $\text{Ø}25 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ wurden zunächst mit einem Trennschleifer vom Stangenmaterial getrennt. Zur Sicherung der Ebenheit wurden die Platten an einer Topfschleifmaschine des Typs MPS 2 R300 (G&N, Nürnberg, Deutschland) mit einem Diamantschleiftopf der Körnung D91 geschliffen. Während des Schleifens wurde kontinuierlich Schleifemulsion zugeführt. Um die endgültige Oberfläche der Proben einzustellen, wurden diese metallographisch ungerichtet unter Wasserzufuhr geschliffen, was auf einer Buehler PowerPro 4000 (Esslingen,

Deutschland) mit SiC-Schleifpapier der Körnung 240 stattfand. Die resultierende Rauheit R_a lag bei 0,25 μm .

Die 100Cr6 Zylinderproben wurden ohne weitere Bearbeitung verwendet; die Rauheit der verwendeten Mantelfläche betrug $R_a \approx 0,15 \mu\text{m}$.

3.2.1 Lasertexturierung und Laseroberflächenbehandlung

Die Laseroberflächenbehandlung wurde mit dem Lasersystem Piranha II der Firma ACSYS (Kornwestheim, Deutschland) durchgeführt. Als Laserstrahlquelle kam der Yb-dotierte Glasfaserlaser SPI G4 Z-Series EP (SPI, Southampton, UK) mit einer maximalen mittleren Leistung von 20 W und einer Wellenlänge von 1060 nm zum Einsatz. Die Strahlquelle kann sowohl gepulst als auch im Dauerstrichbetrieb (engl. *continuous wave*, CW) betrieben werden. Der Laserstrahl wird durch eine Scanneroptik mit Galvanometerscanner des Typs SCANcube 10 (Scanlab, Puchheim, Deutschland) über die Oberfläche geführt. Als Fokussieroptik kam eine F-Theta-Optik (Linos, Göttingen, Deutschland) mit einer Fokuslänge von 100 mm zum Einsatz.

Vor der Laseroberflächenbehandlung wurden die Proben mit Isopropanol gereinigt. Zwei unterschiedliche Laserprozesse zur Texturierung und Glättung der Oberflächen wurden in dieser Arbeit verwendet (Parameter siehe Tabelle 3.3) und sind im Folgenden beschrieben. In Abbildung 3.3 sind die beiden Prozessschritte schematisch dargestellt.

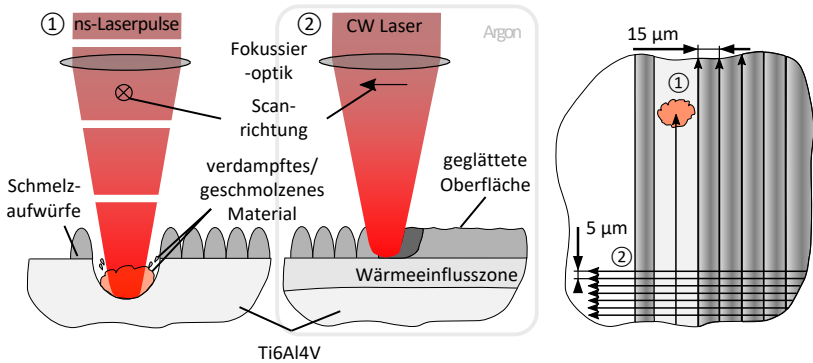


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Texturierung ① mit 200 % Packungsdichte (15 µm Linienabstand) und optionale, nachfolgende Glättung ②. Rechts die Draufsicht auf beide Prozesse [115].

Texturierung

Im gepulsten Betrieb erzeugt jeder Laserpuls ein Nöpfchen auf der Probenoberfläche. Die Pulse wurden zu 90 % überlappt, wodurch ein durchgehender Kanal entstand. Bei der Texturierung wurden lineare, parallele Kanäle mit einer Breite von 30 µm und einer Tiefe von 10 µm auf die Oberfläche der Ti6Al4V-Proben aufgebracht. Aufgrund des Einsatzes von Laserpulsen im Nanosekundenbereich wurde bei der Texturierung nicht nur Material verdampft. Hingegen wurden Anteile des Materials geschmolzen und anschließend durch die Expansion des verdampften Materials auf die Seite der entstandenen Textur gedrückt [116]. Dadurch bildeten sich an den Rändern der Texturen charakteristische Aufwürfe aus aufgeschmolzenem und wieder erstarrtem Material, welche im Folgenden als Schmelzaufwürfe bezeichnet werden.

Tabelle 3.3: Verwendete Laserparameter für beide Laserprozesse. Die Energiedichte im Pulsbetrieb wurde anhand des Durchmessers eines Nöpfchens von 36,2 μm bestimmt. Die Leistungsdichte im CW-Betrieb wurde anhand der aufgeschmolzenen Breite von 53 μm bestimmt.

| Parameter | Einheit | Texturierung | Glättung |
|---|----------------------|-------------------|--------------------|
| Betriebsart | | gepulst | CW |
| Nominelle Laserleistung | [W] | 9,1 | 10 |
| Pulslänge | [ns] | 26 | - |
| Pulsenergie | [mJ] | 0,091 | - |
| Durchschn. Energiedichte/Fluenz | [J/cm ²] | 8,8 | - |
| Durchschn. Leistungsdichte/Bestrahlungsstärke | [W/cm ²] | - | $0,45 \times 10^6$ |
| Pulswiederholfrequenz | [kHz] | 100 | - |
| Scangeschwindigkeit | [mm/s] | 362 | 62 |
| Pulsabstand | [μm] | 3,62 | - |
| Linienabstand | [μm] | siehe Tabelle 3.4 | 5 |
| Prozesswiederholungen | [-] | 2 | 2 |
| Atmosphäre | | Luft/Argon | Argon |
| Scanrichtung | | unidirektional | |

Verschiedene Kanalpackungsdichten wurde mithilfe des Lasers realisiert. Die Packungsdichte (PD) wurde dabei als Verhältnis der Kanalbreite (gemessen ohne Schmelzaufwürfe) zum Kanalabstand definiert und zwischen 0,5 % und 200 % variiert, wie in Tabelle 3.4 gezeigt. Ergebnisse der Lasertexturierung sind in Kapitel 4.1.1 dargestellt.

Tabelle 3.4: Getestete Packungsdichten und entsprechender Abstand der Kanäle mit einer Breite von 30 μm und einer Tiefe von 10 μm .

| Packungs- dichte PD [%] | Kanalab- stand [μm] | Kommentar |
|----------------------------|-------------------------------------|--|
| 0 | - | untexturierte Referenz |
| 0,5 | 5000 | im Triboexperiment nur zwei Kanäle im Kontakt mit dem zylindrischen Gegenkörper |
| 2,5 | 1200 | |
| 5 | 600 | |
| 10 | 300 | |
| 60 | 50 | Kanäle und Schmelzaufwürfe grenzen direkt aneinander an, keine Referenzoberfläche mehr vorhanden |
| 200 | 15 | gleich einer laserumgeschmolzenen Oberfläche mit 50 % Überlappung der Kanäle; keine Kanalstruktur mehr erkennbar; hohe Rauheit $R_a \approx 1,3 \mu\text{m}$ |

Für eine Versuchsreihe wurden die Probenstrukturierung variiert, siehe Tabelle 3.5. Eine Probe mit 10 % PD wurde unter Argonatmosphäre statt unter Umgebungsluft lasertexturiert. Zur Erzeugung der Schutzgasatmosphäre wurde am Laser eine Kammer installiert, in die das Schutzgas zugeleitet wurde. Vor Beginn des Laserprozesses wurde die Kammer zunächst mit Argon gespült, bis die gesamte Umgebungsluft daraus verdrängt war. Während des Laserprozesses wurde ein Schutzgasstrom von mindestens 7,5 l/min eingestellt. Da die Kammer selbst ein Volumen von etwa 1,4 l aufweist, wurde dieses entsprechend rechnerisch alle 11 s ausgetauscht.

Bei einer weiteren Probe mit 10 % PD wurden durch kurzes, manuelles Schleifen mit SiC-Schleifpapier der Körnung 4000 die Schmelzaufwürfe entfernt. Die Kanäle selbst blieben jedoch weiterhin vollständig erhalten.

Ebenso wurde eine Probe mit 200 % PD geschliffen, bis die Rauheit auf etwa $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$ reduziert war. Das oberflächennahe Material bestand dennoch weiterhin aus umgeschmolzenem Material, was anhand von Focused Ion Beam (FIB) Querschnitten verifiziert wurde.

Tabelle 3.5: Variationen der Probenpräparation für zusätzliche Versuche

| Packungs- dichte [%] | Kanalab- stand [μm] | Kommentar: für je ein Set von Experimen- ten... (Kürzel) |
|-------------------------|-------------------------------------|---|
| 10 | 300 | - Schmelzaufwürfe entfernt (o. Aufw.) - unter Argonatmosphäre lasertex- turiert (Argon) |
| 200 | 15 | - geschliffen nach der Texturierung (geschl.) - mit dem Laser unter Argonat- mosphäre geglättet, siehe unten |

Glättung

Als optionale Nachbehandlung einer Probe mit 200 % PD Texturierung an Luft wird die Glättungsbehandlung mithilfe des Lasers eingeführt. Sie verfolgt das Ziel, die texturierte Fläche wieder einzuebnen. Entsprechend wurden die Parameter gemäß Tabelle 3.3 so gewählt, dass fast kein Material mehr abgetragen wurde, sondern die Oberfläche lediglich umgeschmolzen wurde. Um Rissbildung in der Oberfläche zu vermeiden, fand die Glättung selbst jedoch stets unter Argonatmosphäre statt. Der Glättungsprozess wurde senkrecht zur vorherigen Texturierung durchgeführt (Abbildung 3.3). Die finale Rauheit lag bei $R_a \approx 0,2 \mu\text{m}$. Ergebnisse dieser kombinierten Texturierung/Glättung sind in Kapitel 4.2.1 dargestellt.

3.2.2 Thermochemische Behandlung

Zum Vergleich mit der Laseroberflächenbehandlung wurden weitere Proben nach etablierten, thermochemischen Methoden präpariert.

Eine Variante umfasste die thermische Oxidation von Ti6Al4V-Platten nach dem von Bansal et al. [79] beschriebenen Verfahren. Dazu wurden die Platten bei 800 °C in einem Nabertherm Muffelofen (Lilienthal, Deutschland) für 2 Stunden in Luft oxidiert; die Abkühlung erfolgte außerhalb des Ofens an Luft. An der Oberfläche bildete sich ein bräunliches Oxid, das leicht abblätterte. Durch leichtes Schleifen mit SiC-Schleifpapier der Körnung 600 wurde die Oxidschicht entfernt und die darunterliegende Diffusionsschicht freigelegt, was zu einer Rauheit von $R_a \approx 0,17 \mu\text{m}$ führte.

Weitere Proben wurden mittels Plasmanitrierung behandelt, die am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST (Braunschweig, Deutschland) durchgeführt wurde. Für diese Behandlung war eine andere Probengeometrie notwendig. Es wurden $\varnothing 50 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ Ti6Al4V-Scheiben mit einer mittigen Bohrung versehen und mit einem Diamantschleiftopf der Körnung D91 zentrisch geschliffen. Die Mikrostruktur im Grundmaterial dieser Proben lag gemäß SAE AMS 4928 in langgestreckten α/β -Körnern vor, mit einer durchschnittlichen Breite von 1-2 μm (siehe Abbildung 3.4). Die makroskopische Härte betrug vor der Behandlung 350 HV3. Um die Proben tribologisch prüfen zu können, wurden Platten mit den Maße 15 mm \times 20 mm herausgetrennt. Die Oberflächenrauheit betrug $R_a \approx 0,3 \mu\text{m}$.

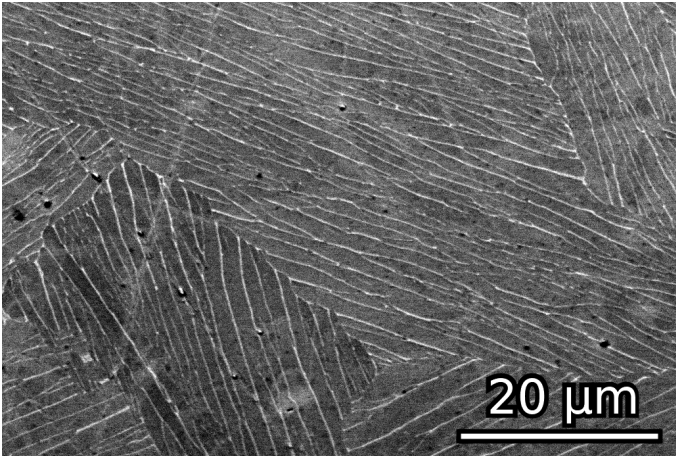


Abbildung 3.4: Lamellare Mikrostruktur im Grundmaterial der plasmanitrierten Probe, aufgenommen im REM-Rückstreuelektronenkontrast. Helle Anteile stellen die β Phase dar, dunklere Anteile die α Phase.

3.2.3 Schrägschliff

Durch die thermische Oxidation der Ti6Al4V-Proben konnte eine sauerstoffreiche, gradierte Schicht an der Oberfläche hergestellt werden, deren Eigenschaften sich von der Oberfläche bis ins Grundmaterial verändern (Ergebnisse siehe Kapitel 4.2.1). Durch schräges Anschleifen dieser Schicht konnten an verschiedenen Positionen an der Oberfläche einer Probe unterschiedliche Materialzustände freigelegt werden. Zunächst wurde eine Probe gemäß Kapitel 3.2 vorbereitet und wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben thermisch oxidiert. Zur Kontrolle der späteren Neigung der Oberfläche wurden umlaufend am Rand der Probe Lasernäpfchen erzeugt und einzeln mittels Konfokalmikroskopie (siehe Kapitel 3.4) vermessen. Angefertigt wurde der Schrägschliff mithilfe einer Topfschleifmaschine des Typs MPS 2 R300 (Fa. G&N, Nürnberg, Deutschland) mit einem Diamantschleiftopf der Körnung D91. Durch Unterlegen einer 30 μm dicken Präzisionsfolie wurde eine Seite der Probe gezielt erhöht und in Folge als

Erstes abgeschliffen. Nach dem Schleifen wurde das Ergebnis überprüft, indem die Tiefe der einzelnen Lasernäpfchen vor und nach dem Schleifen verglichen wurde. Durch die Differenz konnte die Neigung der geschliffenen Oberfläche bestimmt werden. Weiterhin wurde mit dem optischen Profilometer FRT MicroProf 100 (FRT, Bergisch Gladbach, Deutschland) die Neigung der schrägen Fläche im Vergleich zur Ursprungsfläche vermessen. Die Schleifriefen lagen parallel zum Oberflächengradienten und daher senkrecht zu den späteren Triboversuchen vor. Die Rauheit lag bei $R_a = 0,36 \mu\text{m}$.

3.3 Tribologische Prüfung

Versuchsvorbereitung

Direkt vor dem Versuch wurden die Ti6Al4V-Platten und die 100Cr6-Zylinder in getrennten Bechergläsern für 10 min in Petroleumbenzin und danach für 10 min in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Nach dem Ultraschallbad wurden die Proben mit der entsprechenden Flüssigkeit abgespült und im kalten Luftstrom getrocknet.

Versuchsdurchführung

Die tribologische Prüfung der Proben fand an einem Optimol SRV Tribometer (Optimol Instruments, München, Deutschland) statt und wurde im Linienkontakt in linearer, reversierender Gleitbeanspruchung durchgeführt (siehe Abbildung 3.5). Die Normalkraft wurde über die mechanische Vorspannung einer Feder mittig auf den Zylinder aufgebracht, die Relativbewegung durch eine elektromagnetische Tauchspule. Die Gleitrichtung lag senkrecht zu den Kanaltexturen (laserbehandelte/-texturierte Proben) bzw. den Schleifriefen (plasmanitrierte Probe) vor. Die zylindrischen Gegenkörper wurden mit ihrer Zylinderachse parallel zur Oberfläche und unter 5° zur Gleitrichtung orientiert. Die Parameter der tribologischen Prüfung wurden gemäß Tabelle 3.6 gewählt und über alle Versuche konstant gehalten.

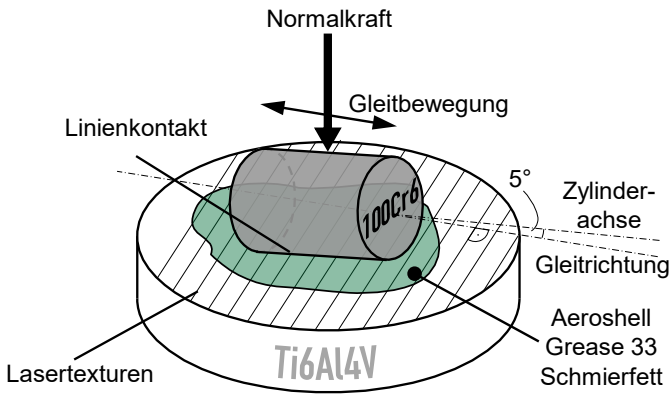


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der tribologischen Versuche, 100Cr6-Zylinder auf Ti6Al4V-Platte

Die Messsignale wurden an einem Desktop-PC mittels eines LabView-Messprogramms erfasst, verarbeitet und gespeichert. Die Reibkraft wurde während des Experiments mit einer Abtastrate von 10 kHz aufgenommen und für die Darstellung in dieser Arbeit jeweils über eine Sekunde gemittelt. Pro Sekunde wurden folgende Messwerte ausgegeben: die maximale und mittlere Reibkraft, momentane Frequenz, Signale eines induktiven und eines kapazitiven Abstandssensors sowie Temperatur und relative Feuchte in der Probenkammer.

Die Versuche wurden bei $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, was der internen Temperatur des Tribometers entspricht, welches in einer kontrollierten Laborumgebung aufgebaut war. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde durch ein System kontrolliert, bei dem trockene Druckluft durch einen Behälter geleitet wurde, der mit destilliertem Wasser gefüllt war.

Tabelle 3.6: Parameter der tribologischen Versuche

| Parameter | Einheit | |
|--------------|---------|---|
| Gegenkörper | | 100Cr6 Zylinder, $\varnothing 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ |
| Schmierstoff | | Aeroshell Grease 33 |
| Atmosphäre | | Luft, $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \pm 5 \text{ \%RH}$ |
| Hub | [mm] | 0,2 |
| Frequenz | [Hz] | 20 |
| Normalkraft | [N] | 20 |
| Dauer | [min] | 60 |
| Gleitweg | [m] | 28,8 |

Bedingt durch die Probengeometrie konnten auf jeder Platte mehrere Versuche durchgeführt werden, deren Verschleißspuren jeweils parallel zueinander orientiert sind. Auf jedem Zylinder konnten vier Versuche durchgeführt werden, wenn der Zylinder jeweils 90° um seine Achse gedreht wurde.

Vor dem Versuch wurde anhand des Lichtspalts zwischen Zylinder und Platte kontrolliert, ob ein vollständiger Linienkontakt vorliegt. Zur Ausrichtung der Proben zueinander wurde wenn nötig ein Stück Aluminiumfolie unter eine Seite der Platte gelegt, um den vollständigen Linienkontakt herzustellen.

Alle Versuche wurden vor Versuchsbeginn einmal mit ausreichend Fett geschmiert, um eine Schmierung während des ganzen Versuchs zu gewährleisten.

Die Normalkraft wurde nach der Fettzugabe, jedoch vor Beginn des Versuchs aufgebracht und während des Versuchs nicht mehr nachgeregelt. Der tatsächliche Hub wurde durch einen Laser-Wegmesssensor (Keyence LC-2100, Osaka, Japan) überwacht, der auf die Rückseite der Tauchspule ausgerichtet war. Im Fall einer zu großen Abweichung vom Sollwert von etwa $\pm 10 \text{ \%}$ wurde der Hub manuell nachgeregelt.

Alle tribologischen Versuche wurden unter gleichen Beanspruchungs- und Umgebungsbedingungen mindestens zweimal durchgeführt.

Versuchsauswertung

Nach dem Versuch wurde das Schmierfett mittels Petroleumbenzin abgespült und die Proben danach für 10 min im Ultraschallbad in Isopropanol gereinigt. Anschließend wurde jeweils die ganze Verschleißspur durch Konfokalmikroskopie vermessen (siehe Kapitel 3.4). Für hohe Verschleißbeträge konnten die Verschleißvolumina mithilfe des Programms Gwyddion [117] direkt aus den Topographiedaten der Verschleißspur bestimmt werden.

Für lasertexturierte Proben war ein anderer Ansatz nötig. Während des Versuches wurde keine durchgehende Verschleißspur geformt, da sich der Verschleiß auf die Schmelzaufwürfe links und rechts der Laserkanäle beschränkte. Nach der Aufnahme der gesamten Oberfläche mittels Konfokalmikroskopie wurden in Gwyddion Linienprofile entlang der Schmelzaufwürfe gezogen. In den Profilen war die Silhouette des zylindrischen Gegenkörpers mit $\varnothing 10$ mm sichtbar (siehe Abbildung 3.6). Durch Überlagerung mehrerer Profile konnte die Verschleißtiefe abgelesen werden. Aus den topographischen Daten eines Schmelzaufwurfs wurde ein CAD-Modell aufgebaut, welches in der zuvor bestimmten Verschleißhöhe mit einem Modell des Gegenkörpers geschnitten werden konnte. Dieses Volumen musste mit der Anzahl an in Kontakt stehenden Schmelzaufwürfen multipliziert werden. Zur Berücksichtigung des logarithmischen Profils des Gegenkörpers (vgl. Abbildung 3.2) wurde jeweils $1/8$ an beiden Seiten des Zylinders mit dem Faktor 0,5 gewichtet.

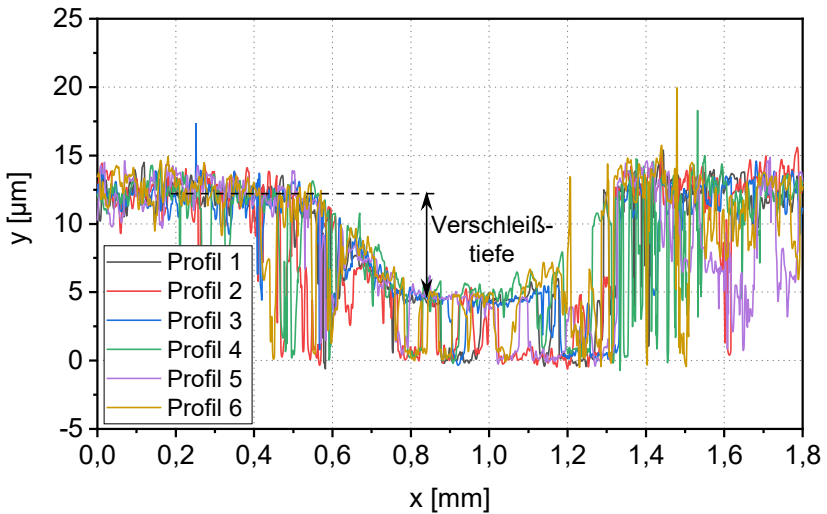


Abbildung 3.6: Messung der Verschleißtiefe anhand mehrerer Profile, die entlang der Schmelzaufwürfe, senkrecht zur Gleitrichtung, gezogen wurden.

An manchen Proben mit ebener Geometrie fiel das Verschleißvolumen so gering aus, dass es mit den hier beschriebenen topographischen Methoden nicht mehr erfasst werden konnte. Die Verschleißtiefe lag deutlich unterhalb der Rauheit, jedoch war die Verschleißspur anhand einer leichten Verfärbung im Lichtmikroskop sichtbar. Daher wurde zu diesen Versuchen eine Abschätzung des Verschleißvolumens durchgeführt. Der Flächeninhalt der Verschleißspur wurde dazu aus lichtmikroskopischen Bildern vermessen und mit dem Mittenrauwert R_a innerhalb der Verschleißspur multipliziert. Es sei darauf hingewiesen, dass dies nicht den tatsächlichen Verschleiß angibt, sondern lediglich die Obergrenze des nicht exakt zu messenden Verschleißes.

3.4 Begleitende Untersuchungen

Um Oberflächen und Materialien der Proben vor und nach dem Versuch eingehend zu charakterisieren, wurden zusätzlich zu den tribologischen Versuchen begleitende Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

Lichtmikroskopie und topographische Vermessung

Zur lichtmikroskopischen Charakterisierung von Querschliffen sowie Probenoberflächen vor und nach den Triboversuchen wurde das Digitalmikroskop Keyence VHX 600D (Osaka, Japan) verwendet.

Die Topographie von Probenoberflächen, Lasertexturen und Verschleißspuren wurde mit dem kombinierten Konfokalmikroskop bzw. Weißlichtinterferometer Sensofar PL μ Neox (Barcelona, Spanien) vermessen. Alle Rauheitsangaben dieser Arbeit wurden auf Basis konfokalmikroskopischer Aufnahmen mittels des 10 \times Objektivs bestimmt. Großflächigere Topographieaufnahmen wurden mithilfe des optischen Profilometers MicroProf 100 (FRT, Bergisch Gladbach, Deutschland) realisiert.

Elektronenmikroskopie

Für verschiedene Aufgaben kam das Dual-Beam Mikroskop FEI Helios Nanolab 650 (Hillsboro, USA) zum Einsatz. Dieses Mikroskop verfügt über eine Ionen- sowie eine Elektronensäule und wurde zum einen für rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen verwendet. Zum anderen konnte mithilfe des fokussierten Ionenstrahls (engl. *focused ion beam*, FIB) Querschnitte in die Oberfläche sowie dünne, elektronentransparente Lamellen präpariert werden. Dazu wurde die Probe um 52° relativ zum Elektronenstrahl verkippt, um damit senkrecht zum Ionenstrahl zu stehen. Zum Schutz der Probe vor Ionenstrahlschädigung wurden zwei Platinsschichten auf der Oberfläche abgeschieden, die erste mit dem Elektronenstrahl, die zweite mit dem Ionenstrahl. In diesem Gerät konnten

außerdem Lamellen mittels rasternder Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *scanning transmission electron microscopy*, STEM) bei 30 kV Beschleunigungsspannung untersucht werden. Messungen mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden am gleichen FIB/REM Mikroskop durchgeführt. Als Detektor kam ein X Max 80 Siliziumdrift-detektor (Oxford Instruments, Abingdon, UK) zum Einsatz.

Höher aufgelöste Aufnahmen der Mikrostruktur wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an einem FEI Tecnai Osiris (Hillsboro, USA) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV erstellt. Dieses Mikroskop ist mit einem ChemiSTEM (FEI) Detektor ausgestattet, womit ebenfalls EDX-Messungen durchgeführt wurden.

Indentationsprüfung

Für die Indentationsversuche wurden zunächst Querschliffe der entsprechenden Proben getrennt und metallographisch präpariert. Nach dem Schleifen bis zur Körnung von 4000 auf SiC-Schleifpapier wurden die Schliffe zunächst mit Diamantsuspensionen der Korngrößen 6 μm , 3 μm und 1 μm poliert. Um Kratzer zu beseitigen, die typischerweise beim Polieren von Titanlegierungen auftreten, wurde der finale Polierschritt als chemisch-mechanische Politur durchgeführt. Dazu wurde als Poliermittel eine Mischung aus 90 ml OP-U Suspension und 10 ml 30 % H_2O_2 verwendet. Am Ende der Politur wurde das Poliermittel ausgehend von der Mitte der Scheibe mit Spülmittel und Wasser von Poliertuch und Probe abgespült.

Zwei Geräte kamen bei der Indentationsprüfung zum Einsatz.

Zur Messung einzelner Schmelzaufwürfe wurde ein Universalhärteprüfer Fischerscope HV100 (Helmuth Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland) mit einem Vickers-Indenter verwendet. Diese Messungen wurden mit einer Last von 5 mN durchgeführt. Da die X-Y-Platzierung des Indenter ei-

nige μm Ungenauigkeit aufweist, wurde ein Array von etwa 500 Messpunkten über den Schliff verteilt, sodass mehrere Indents zuverlässig innerhalb der Schmelzaufwürfe lagen. Die Indenter-Korrekturfunktion für die Bestimmung der Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe wurde mittels Eindrücken in eine zertifizierte Härtevergleichsplatte aus BK7 Glas bestimmt. Die Ergebnisse dieses Messgeräts werden als Mikrohärtigkeit benannt.

Zur Messung der vollflächig laserbehandelten, thermisch oxidierten und plasmanitrierten Proben wurde ein Hysitron TI 950 TriboIndenter (Minneapolis, USA) mit einem modifiziertem Berkovich-Indenter verwendet. Diese Messungen wurden mit einer Last von 9 mN durchgeführt. Um auf dem Querschnitt mehrere Indents über eine geringe Tiefe verteilen zu können und somit die Tiefenauflösung der Messungen zu erhöhen, wurden die Indents in Linien angeordnet, die unter einem Winkel von 40° (laserbehandelt, thermisch oxidiert) bzw. 20° (plasmanitriert) zur Oberfläche gekippt waren. Jeweils sechs Linien wurden gemessen und gemittelt. Neben der Eindringhärte wurde nach Oliver und Pharr [118] aus der Kontaktsteifigkeit im elastischen Teil der Entlastungskurve der elastische Eindringmodul ermittelt. Vor der Mittelung der Werte wurden offensichtlich fehlerhafte Messungen ausgeschlossen. Die Flächenfunktion des Indenters, die die Kontaktfläche in Abhängigkeit der Eindringtiefe angibt, wurde vor der Messung durch Indentationen in Quarzglas ermittelt. Trotz der höheren Last gegenüber den Mikrohärtigkeitsprüfungen werden diese Ergebnisse als Nanoindentation gekennzeichnet.

Chemische Analytik

Verschiedene Messmethoden wurden zur chemischen Analyse der Proben verwendet. Neben EDX (siehe Elektronenmikroskopie) kam für die flächig behandelten Proben die optische Glimmentladungsspektroskopie (engl. *glow discharge optical emission spectroscopy*, GDOES) zum Einsatz. Die GDOES wurde zur tiefenaufgelösten Analyse der chemischen Zusammensetzung der flächig behandelten Proben genutzt. Während der Messung

ist die Sputterrate nicht bekannt; sie musste nach der Messung durch topographische Vermessung des Brennflecks mittels Konfokalmikroskopie bestimmt werden. Es handelt sich bei der GDOES um ein indirektes Analyseverfahren; die Quantifizierung der Zusammensetzung kann nur durch Referenzmaterialien bekannter Zusammensetzung erfolgen. Für die GDOES-Messungen lagen keine Referenzmaterialien zur Kalibrierung der Messungen vor, wodurch die Ergebnisse nur qualitativ gültig sind. Die Intensität eines bestimmten Elements ist neben der Konzentration im Material auch von der Sputterrate des Materials und der Emissionsausbeute des jeweiligen Elements abhängig [119]. Aufgrund unterschiedlicher Sputterraten ist die Vergleichbarkeit der Messungen untereinander daher nur eingeschränkt möglich. Auch die absolute Intensität der Signale hat aufgrund der unterschiedlichen Emissionsausbeute keine Bedeutung hinsichtlich der Elementkonzentration im Material.

Beim verwendeten GDOES-Messgerät handelt es sich um ein Leco GDS 850A (St. Joseph, USA). Spannung und Leistung wurden vorgegeben und während der Messung durch automatische Regelung des Drucks möglichst konstant gehalten. Der Anodendurchmesser betrug 4 mm, die Ergebnisse liegen daher über einen großen Bereich gemittelt vor.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse aller Unterkapitel sind so strukturiert, dass zunächst die behandelten Oberflächen charakterisiert werden. Dabei kommen topographische und (elektronen-)mikroskopische Messmethoden sowie Indentationsversuche und chemische Analytik zum Einsatz. Daraufgehend werden als tribologische Eigenschaften jeweils die Reibungs- und Verschleißergebnisse der Versuche dargestellt.

4.1 Lasertexturierte Oberflächen

Für dieses Kapitel wurden durch Laserstrahlung Kanäle auf Ti6Al4V-Proben aufgebracht und der Einfluss variierender Packungsdichte sowie die Umgebungsatmosphäre während des Laserprozesses auf die tribologischen Eigenschaften untersucht. Teile der hier gezeigten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht in:

D. Kümmel, M. Hamann-Schroer, H. Hetzner, J. Schneider, Tribological behavior of nanosecond-laser surface textured Ti6Al4V, *Wear* 422-423 (2019) 261–268

4.1.1 Eigenschaften der Lasertexturen

Topographie

Mittels Lasertexturierung wurden lineare, parallele Kanaltexturen auf der Ti6Al4V-Oberfläche erzeugt, die eine Breite von 30 μm und eine Tiefe von 10 μm aufwiesen. An den Seiten der Kanäle bildeten sich aufgrund der Verwendung von Nanosekunden-Laserpulsen Schmelzaufwürfe mit einer durchschnittlichen Höhe von 13 μm und Breite von 14 μm auf beiden Sei-

ten des Kanals (Abbildung 4.1). Im Kanalgrund ist eine rippenartige Textur erkennbar, welche durch die aufeinanderfolgenden Laserpulse entstanden ist. Jeder Laserpuls formt ein Nöpfchen im Material; durch die Überlappung der Nöpfchen (in diesem Fall zu 90 %) entsteht der Kanal. Der Abstand der Rippen entspricht also dem Pulsabstand von $3,62 \mu\text{m}$.

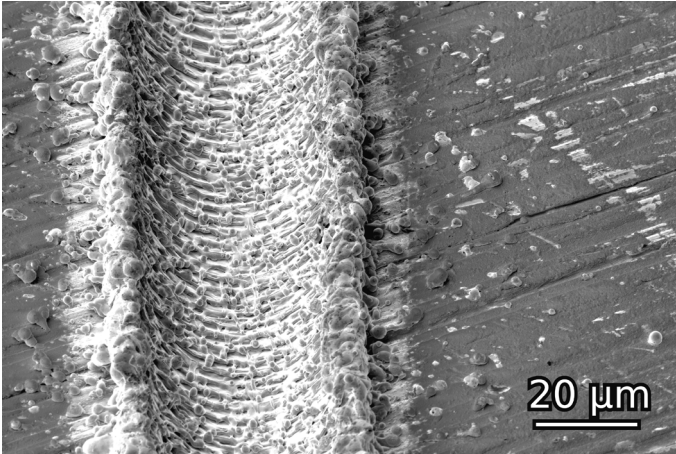


Abbildung 4.1: REM-Aufnahme eines Laserkanals (Luft, 10 % PD); Schmelzaufwürfe sind auf beiden Seiten des Kanals sichtbar [120].

Abbildung 4.2 zeigt vergleichend konfokalmikroskopische Aufnahmen verschiedener Lasertexturen. Anhand der Aufnahmen (a) und (b) ist kein wesentlicher Einfluss des Schutzgases Argon gegenüber Luftatmosphäre auf die Topographie der Kanäle feststellbar. Aufnahme (c) zeigt eine Oberfläche mit 60 % Packungsdichte, hier grenzen Kanäle und Schmelzaufwürfe direkt aneinander. Für die höchste Packungsdichte von 200 % (d) liegt eine Überlappung der Laserkanäle vor; hier findet keine Texturierung mehr statt, sondern vielmehr ein flächiges Umschmelzen der Oberfläche. Im konfokalen Bild sind zwar keine Kanäle mehr erkennbar, es liegt jedoch eine relativ raue Oberfläche ($R_a \approx 1,3 \mu\text{m}$) vor, die von linienförmigen Schmelzaufwürfen überzogen ist.

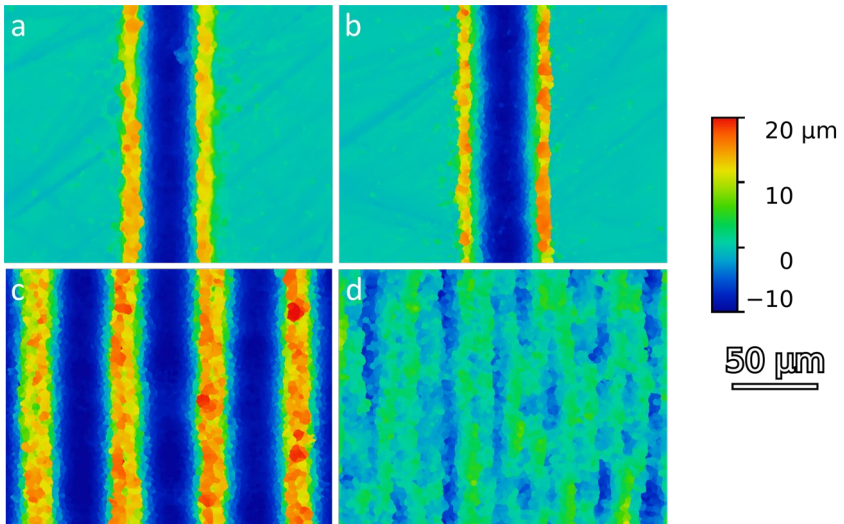


Abbildung 4.2: Konfokalmikroskopische Aufnahmen einzelner Laserkanäle, 10 % PD gelasert in Luft (a) bzw. Argon (b). Höhere Packungsdichten von 60 % (c) und 200 % (d). Maßbalken und z-Skala gültig für alle Aufnahmen.

Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung

Mittels FIB wurde eine TEM-Lamelle aus einem Schmelzaufwurf präpariert. Abbildung 4.3 zeigt ein REM-Bild sowie entsprechende EDX-Maps für die Elemente Sauerstoff und Vanadium. An der Oberfläche des Schmelzaufwurfs ist eine sauerstoffreiche Schicht sichtbar; innerhalb des Schmelzaufwurfs (1) wurde ein um 10 At.-% höherer Sauerstoffgehalt und ein um 9 At.-% höherer Stickstoffgehalt im Vergleich zum Grundmaterial (2) gemessen. Dies kann auf die schnellere Diffusion in der flüssigen Phase während des Laserprozesses zurückgeführt werden. Anhand der Vanadium-Map werden vanadiumreiche Bereiche im Grundmaterial sichtbar. Diese können β -Körnern zugeordnet werden, da Vanadium in der Ti6Al4V-Legierung als β -Stabilisator wirkt (siehe Abbildung 2.2) und sich daher in β -Körnern anreichert [121]. Im Schmelzaufwurf sind hinge-

gen keine β -Körner, stattdessen eine gleichmäßige Verteilung des Vanadiums erkennbar. Die Vanadiumkonzentration liegt damit zwischen den Konzentrationen von α - und β -Phase im Grundmaterial. Durch die schnelle Abkühlung aus der Schmelzphase wurde die Nukleation von β -Körnern unterdrückt, wodurch das Vanadium gleichmäßig in der nun vorliegenden α' -Phase verteilt wird.

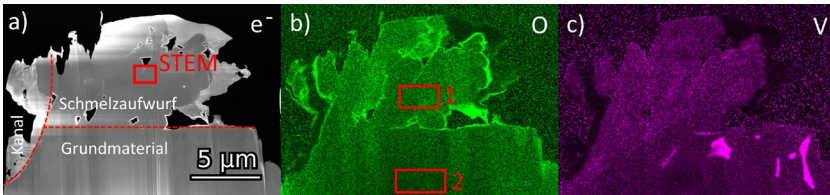


Abbildung 4.3: REM-Aufnahme (a) und EDX-Maps von Sauerstoff- (b) und Vanadiumgehalt (c) in einem Schmelzaufwurf. Der Rand des Kanals ist im linken Teil der Bilder zu sehen. Helle Anteile in (a) zeigen die Platinschicht, die zum Schutz der Probe vor Ionenschädigung abgeschieden wurde. Das rote Rechteck in (a) zeigt die Position der STEM-Aufnahme aus Abbildung 4.4. Die chemische Zusammensetzung wurde aus den Rechtecken (1, 2) in (b) verglichen [120].

Die Mikrostruktur innerhalb der Schmelzaufwürfe war mittels Lichtmikroskopie nicht auflösbar und auch in REM-Aufnahmen nur schwer zu erkennen. Abbildung 4.4 zeigt eine STEM-Aufnahme der Mikrostruktur innerhalb eines Schmelzaufwurfs. Es ist eine nadelige Morphologie erkennbar, die aus α' -Platten mit einer maximalen Breite von etwa 50 nm aufgebaut ist. Die Bildung dieses α' -Martensits wurde durch zwei Faktoren begünstigt. Einerseits unterlag das Material nach dem Aufschmelzen hohen Abkühlraten, die die Nukleation der α' -Phase begünstigen. Die kritische Abkühlrate für rein martensitisches Gefüge in Ti6Al4V wurde von Ahmed und Rack mit 410 K/s angegeben [122]. Die real vorliegenden Abkühlraten sind nicht bekannt, sie könnten jedoch noch höher liegen, da die Zeitspannen für die Wiedererstarrung lasergeschmolzenen Materials im Bereich von Nano- bis Mikrosekunden liegen [123]. Andererseits ist das Material der Schmelzaufwürfe reich an Sauerstoff und Stickstoff, die die

α -Phase von Ti6Al4V stabilisieren (Abbildung 2.2). Sauerstoff kann zudem die martensitische Umwandlung induzieren oder begünstigen [124].

Trotz der auffälligen chemischen Unterschiede zwischen Grundmaterial und Schmelzaufwürfen sei angemerkt, dass die Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff noch unterhalb deren Löslichkeitsgrenze in Titan von 33 At-% bzw. 23 At-% liegen [86,125]. Weder mit STEM noch mit EDX konnten Oxide oder Nitride identifiziert werden. Es wird daher davon ausgegangen, dass das Material innerhalb der Schmelzaufwürfe als Mischkristall vorliegt. Weitere, hochauflösende TEM-Untersuchungen wurden an laserbehandeltem Material durchgeführt, was in Kapitel 4.2.1 dargestellt ist.

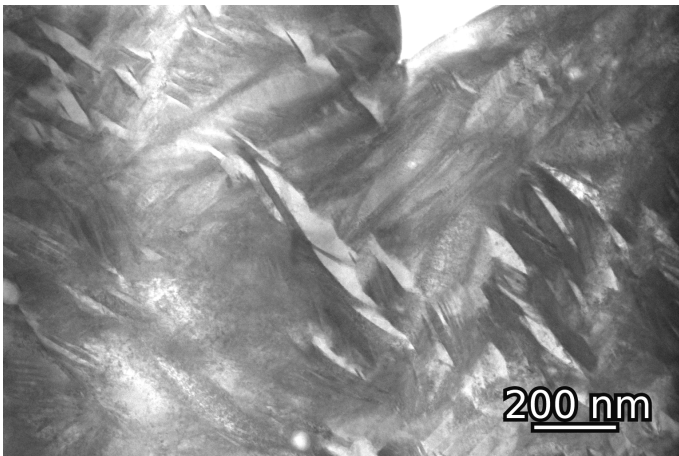


Abbildung 4.4: STEM-Aufnahme der Mikrostruktur in einem an Luft gelaserten Schmelzaufwurf [120]

Mikrohärte

Durch die geringe Prüfkraft von 5 mN waren kleine Eindrücke mit einer Diagonale von weniger als 1,1 μm und einer Tiefe von weniger als 0,16 μm

möglich, wodurch auch im kleinen Querschnitt einzelner Schmelzaufwürfe gemessen werden konnte. Die Ergebnisse der Mikrohärteprüfung sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Messungen zeigen eine etwa doppelt so hohe Härte in Schmelzaufwürfen, die in Luft gelasert wurden, verglichen mit dem Ti6Al4V Grundmaterial. Wurden die Schmelzaufwürfe in Argonatmosphäre gelasert, konnte kein wesentlicher Härteunterschied zum Grundmaterial gemessen werden.

Tabelle 4.1: Maximale Mikrohärte, gemessen in Schmelzaufwürfen und Grundmaterial, Mittelwert und Standardabweichung aus sieben Messpunkten [120]

| | Ti6Al4V Grundmaterial | Schmelzaufwürfe in Argon-Atmosphäre gelasert | Schmelzaufwürfe in Luft gelasert |
|---------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| Max. Härte [GPa] | 5,30 ± 0,40 | 4,94 ± 0,35 | 10,23 ± 0,49 |

4.1.2 Reibungsverhalten

In den tribologischen Experimenten traten zwei deutlich ausgeprägte und grundlegend verschiedene Arten von Verhalten auf (Abbildung 4.5). Der Wechsel zwischen diesen Stadien trat abhängig von Packungsdichte (vgl. Tabelle 3.4), Laserprozessgas und Nachbearbeitung (vgl. Tabelle 3.5) auf.

Die erste Art des Reibungsverlaufs wies zu Beginn des Versuchs eine un-stete Reibung auf, mit hohen Reibungskoeffizienten von bis zu 0,5. Nach einem Gleitweg zwischen 4 und 10 m trat ein rascher Übergang auf, hin zu einer konstanten Reibung, mit Reibungskoeffizienten von 0,13. Der Moment, zu dem der Übergang zwischen den Stadien stattfand, variierte erheblich zwischen Wiederholungen des gleichen Experiments. Die in Abbildung 4.5 gezeigte Tendenz des benötigten Einlaufgleitwegs der unterschiedlichen Proben trat jedoch reproduzierbar auf. Dieser Typ von

Reibungsverlauf lag für die untexturierte Referenz sowie für geringe Packungsdichten von 0,5 % und 2,5 % vor. Weiterhin zeigten die unter Argonatmosphäre gelaserte Probe und die Probe, deren Schmelzaufwürfe vor dem Versuch durch Schleifen entfernt wurden, ebenfalls dieses Verhalten.

Die zweite Art von Reibungsverlauf lag als konstanter Reibkoeffizient von 0,13 während des gesamten Versuchs vor. Der zuvor beschriebene Einlaufbereich trat hier nicht auf. Dieser Verlauf lag bei lasertexturierten Proben, die unter Luft gelasert wurden, mit einer hohen Packungsdichte von 5 % und darüber (vgl. Tabelle 3.4) vor.

Alle durchgeführten Versuche ließen sich eindeutig einer dieser beiden Gruppen zuordnen, es traten keine Zwischenstadien auf.

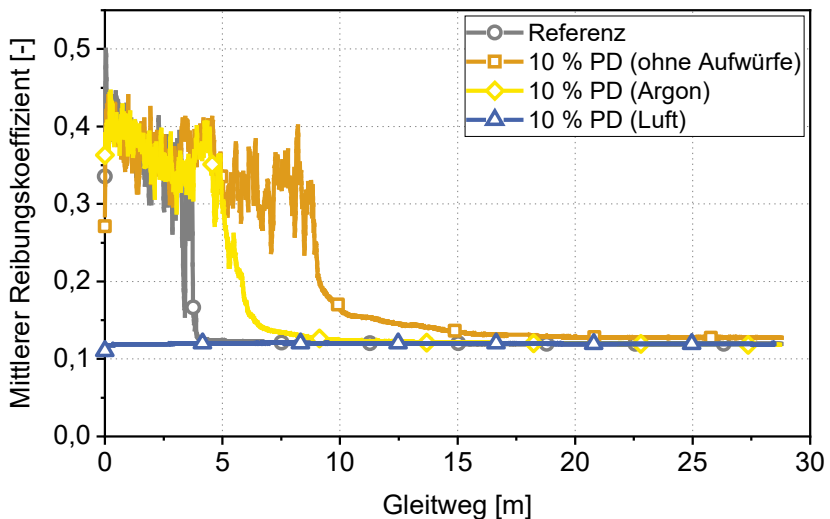


Abbildung 4.5: Mittlerer Reibungskoeffizient über dem Gleitweg für Lasertexturen mit 10 % Packungsdichte im Vergleich zur untexturierten Referenz [120]

4.1.3 Verschleißverhalten

Die Verschleißvolumina lasertexturierter Ti6Al4V-Platten mit variierender Packungsdichte sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Das Verschleißvolumen nach Ende des Versuchs korrelierte mit dem Auftreten und der Länge des Einlaufbereichs, wobei längere Einlaufbereiche zu höheren Verschleißvolumina führten. Ähnlich wie bei den Reibungsergebnissen lag eine Teilung in zwei Arten von Verhalten ohne Zwischenstadien vor. Die untexturierte Referenz sowie solche mit Packungsdichten von $\leq 2,5\%$ zeigten hohe Verschleißvolumina zwischen $1,6 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ und $2,3 \times 10^7 \mu\text{m}^3$. Im Gegensatz dazu lag für Packungsdichten $\geq 5\%$ nur geringer Verschleiß von $0,1 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ und darunter vor. Einzig an der mit $2,5\%$ texturierten Probe zeigte sich ein Versuch mit geringem Verschleißvolumen, dessen Ergebnisse somit nicht vergleichbar zu den anderen beiden Versuchen dieser Packungsdichte sind. Dieser Versuch wurde als Ausreißer gewertet und somit nicht mit in die Ergebnisse mit einbezogen.

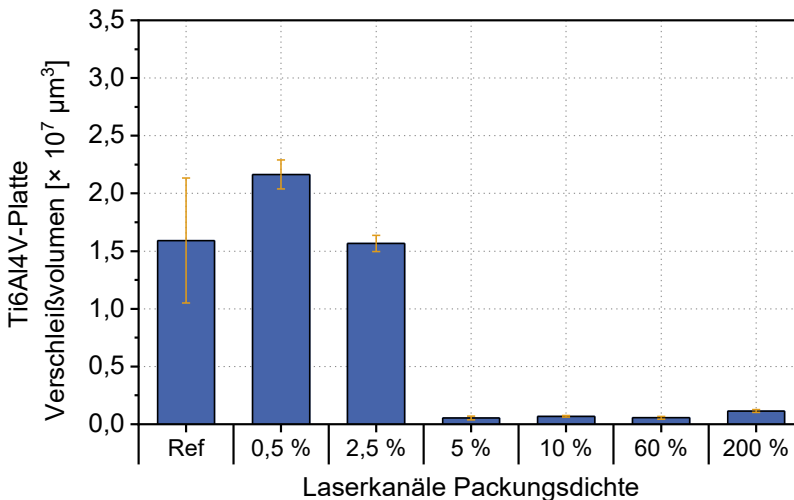


Abbildung 4.6: Verschleißvolumen der Ti6Al4V Platten die mit verschiedenen Packungsdichten an Luft lasertexturiert wurden.

In Abbildung 4.7 sind die Verschleißvolumina der Versuche dargestellt, deren Proben unter veränderter Atmosphäre gelasert wurden oder deren Lasertextur durch Schleifen mechanisch nachbearbeitet wurde. Zur Erklärung der Variation sei auf Tabelle 3.5 verwiesen. Es wird deutlich, dass Proben, deren Schmelzaufwürfe unter Argonatmosphäre entstanden sind oder vor dem Triboversuch entfernt wurden, ein vergleichbares Verschleißvolumen wie die Referenzprobe zeigen. Die Probe, die nach dem Umschmelzen (200 % PD) oberflächlich abgeschliffen wurde um die Rauheit zu verringern, wies demgegenüber sehr geringen Verschleiß auf. Dieser konnte nur noch anhand der Oberflächenrauheit R_a nach oben hin abgeschätzt werden.

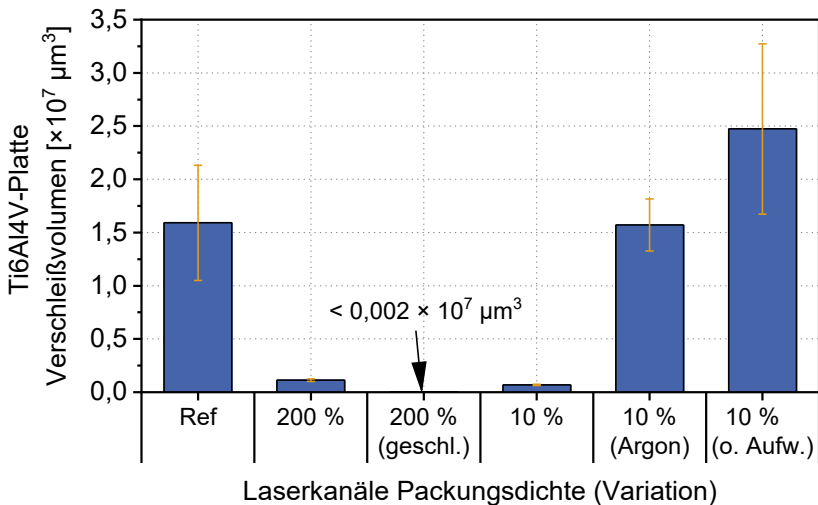


Abbildung 4.7: Verschleißvolumen der Ti6Al4V Platten nach dem Versuch, lasertexturiert mit 10 % bzw. 200 % Packungsdichte bei Variation von Prozessgas oder Nachbearbeitung. Sofern nicht gesondert angegeben, wurde die Texturierung in Luftatmosphäre durchgeführt.

Das Verschleißvolumen der Ti6Al4V-Platten wurde maßgeblich durch die vorliegenden Verschleißmechanismen bestimmt. Versuche mit hohen

Verschleißbeträgen und hoher Reibung während der Einlaufphase zeigten ausgeprägten adhäsiven Verschleiß sowie deutlich sichtbaren Materialübertrag von Ti6Al4V auf den 100Cr6 Gegenkörper (Abbildung 4.8). Zu erkennen sind eindeutige Materialausbrüche und eine stark inhomogene Erscheinung der Verschleißspur.

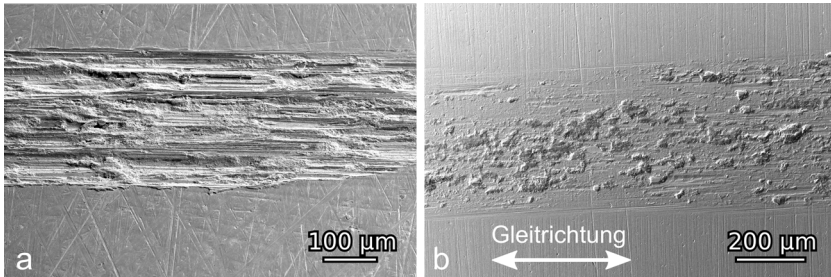


Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen der Verschleißspur einer untexturierten Ti6Al4V Platte (a) mit deutlichen Anzeichen adhäsiven Verschleißes. In (b) der entsprechende zylindrische Gegenkörper aus 100Cr6; Ti6Al4V Material wurde auf den Zylinder übertragen [120].

Demgegenüber stellen sich die Verschleißspuren der Versuche mit geringem Verschleiß und konstanter Reibung anders dar (Abbildung 4.9). Das verschlissene Material beschränkt sich auf die Schmelzaufwürfe; das Grundmaterial links und rechts der Kanäle kam nicht in Kontakt mit dem Gegenkörper. Auf dem Gegenkörper sind nur schwach ausgeprägte abrasive Spuren und kein Materialübertrag sichtbar, dementsprechend sind auf keinem der beiden Körper Spuren adhäsiven Verschleißes zu erkennen.

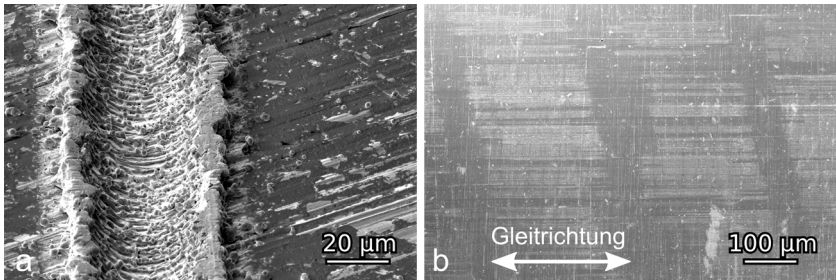


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen der mit 10 % PD in Luft gelaserten Probe (a) sowie des entsprechenden Gegenkörpers (b) nach dem Versuch. Die geschliffene Oberfläche seitlich des Kanals kam nicht in Kontakt mit dem Gegenkörper. Die Länge der leichten abrasiven Spuren auf dem Zylinder entsprechen dem eingestellten Hub von 200 µm [120].

4.2 Vollflächig behandelte Oberflächen

Aufbauend auf den zuvor gezeigten Ergebnissen wurden für dieses Kapitel Ti6Al4V-Proben in einem zweistufigen Prozess mittels Laserstrahlung vollflächig umgeschmolzen und wieder geglättet. Somit konnten nun zusätzliche Methoden für die eingehende Charakterisierung der behandelten Oberflächen genutzt werden. Zum Vergleich wurden Proben nach den etablierten thermochemischen Prozessen der Plasmanitrierung und thermischen Oxidation behandelt und mit den gleichen Methoden analysiert. Teile der hier gezeigten Ergebnisse sind ebenfalls enthalten in:

D. Kümmel, D. Linsler, R. Schneider, J. Schneider, Surface engineering of a titanium alloy for tribological applications by nanosecond-pulsed laser, Tribol. Int. (2020) 106376

4.2.1 Eigenschaften der behandelten Oberflächen

Topographie

Durch das Umschmelzen und nachträgliche Glätten mittels Laserstrahlung (Verfahrensbeschreibung siehe Kapitel 3.2.1) entstand eine rissfreie Oberfläche, die makroskopisch glatt und leicht glänzend erscheint (Abbildung 4.10a). Im Lichtmikroskop betrachtet und unter bestimmten Winkeln schräg beleuchtet, konnte eine kornartige Struktur beobachtet werden, siehe Abbildung 4.10b. Diese Körner stellen eine Art Überstruktur dar und sind deutlich größer als die tatsächliche Mikrostruktur (vgl. Abbildung 4.12).

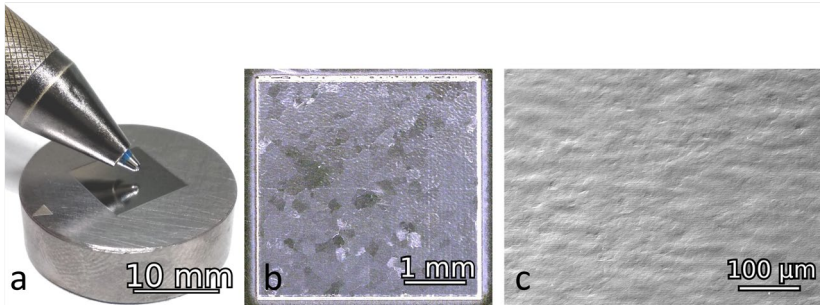


Abbildung 4.10: Makroskopisches (a), lichtmikroskopisches (b) und rasterelektronenmikroskopisches Bild (c) der laserbehandelten Oberfläche [115]

In Abbildung 4.11 sind verschiedene Rauheitskennwerte für die Oberflächen vergleichend dargestellt. Ausgewählt wurden der arithmetische Mittenrauwert R_a , quadratische Mittenrauwert R_q und die mittlere Profilsteigung $R_{\Delta q}$. Die laserbehandelte sowie die thermisch oxidierte Probe zeigten etwas geringere Rauigkeiten R_a und R_q als die plasmanitrierte und die geschliffene Referenzoberfläche. Auffallend ist der geringe $R_{\Delta q}$ -Wert für die laserbehandelte Oberfläche, der deutlich unter dem der anderen Proben liegt. Die makroskopische „Glattheit“ dieser Oberfläche kann durch den geringeren Anteil diffuser Lichtreflexion erklärt werden, der wiederum mit einer niedrigen mittleren Profilsteigung in Zusammenhang gebracht werden kann [126].

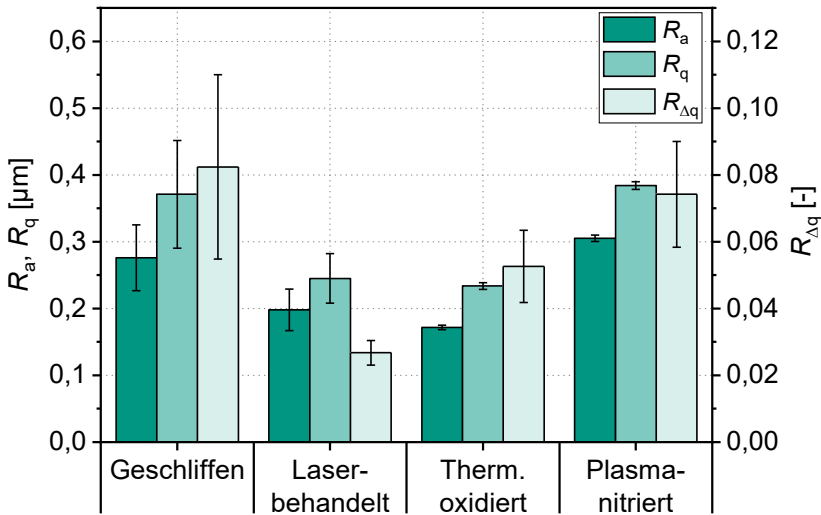


Abbildung 4.11: Rauheitskennwerte für die verschiedenen behandelten Oberflächen, Mittelwert und Standardabweichung aus zehn Messungen

Mikrostruktur

Um das oberflächennahe Gefüge der Proben zu charakterisieren, wurden metallographische Querschliffe angefertigt und im REM untersucht.

In Abbildung 4.12 ist der Querschliff einer laserbehandelten Probe dargestellt. Im unteren Teil des Bildes ist wieder das unveränderte Grundmaterial mit α/β -Mikrostruktur zu erkennen. Direkt unterhalb der Oberfläche wird hingegen eine etwa $10\ \mu\text{m}$ dicke Schicht deutlich, in der das Material umgeschmolzen wurde. Hier liegt ein einphasiges Gefüge vor, das aus martensitischen α' -Lamellen besteht. Hohe Abkühlraten bevorzugen die martensitische Transformation gegenüber der α/β -Rekristallisation, die im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet [13,122]. Unterhalb der umgeschmolzenen Zone findet sich eine Wärmeeinflusszone. Dieser Bereich wurde während des Laserprozesses nicht aufgeschmolzen, unterlag

aber dennoch erhöhter Temperatur und hohen Abkühlraten. Daher erscheinen die β -Körner weniger scharf definiert und ein Teil der α -Körner scheint martensitisch umgewandelt, was durch die nadelige Mikrostruktur erkennbar ist.

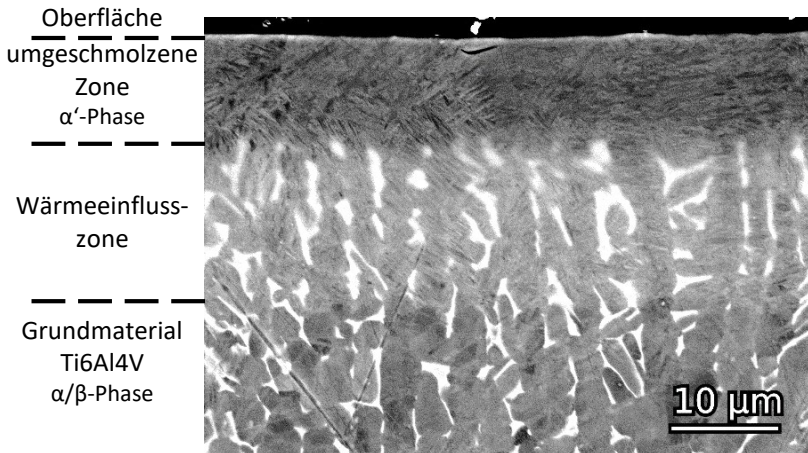


Abbildung 4.12: Rückstreuungselektronenbild eines metallographischen Querschliffs einer flächig laserbehandelten Probe. An der Oberfläche ist das umgeschmolzene Material als feinkörnige, martensitische α' -Mikrostruktur zu erkennen. Darunter folgt die Wärmeeinflusszone, in der mit steigender Tiefe die Umrisse der hellen β -Phase immer klarer ausgeprägt werden. Im unteren Teil das unveränderte Grundmaterial [115].

An der Oberfläche einer laserbehandelten Probe wurde aus dem umgeschmolzenen Bereich eine TEM-Lamelle präpariert und nachfolgend im TEM untersucht. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen sind in Abbildung 4.13 dargestellt und zeigen Aufnahmen der Lamelle in steigender Vergrößerung. Sowohl die Hellfeld TEM-Aufnahmen (a, b) als auch die hochauflösenden TEM-Aufnahme (engl. *high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) (c) zeigen die martensitische α' -Mikrostruktur, die aus nadelförmigen Platten mit einer durchschnittlichen Dicke von

100-200 nm aufgebaut ist. Aus der Region in (b) wurde ein Beugungsbild (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) aufgenommen (d), was die polykristalline Struktur des umgeschmolzenen Materials zeigt. In diesem Beugungsbild sind keine Beugungsreflexe innerhalb des Kreises mit Radius $3,0 \text{ nm}^{-1}$ erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass keine oxidischen Ausscheidungen im untersuchten Material vorhanden sind, da beide Titanoxide mit tetragonaler Gitterstruktur starke Reflexe bei $3,078 \text{ nm}^{-1}$ (110 Reflex von Rutil) bzw. $2,844 \text{ nm}^{-1}$ (101 Reflex von Anatas) zeigen würden. Weiterhin wurde das umgeschmolzene Material mittels kombinierter STEM/EDX-Analysen untersucht. Repräsentative Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 4.13 zu sehen, wobei die STEM-Aufnahme (e), die mit dem high-angle annular dark field (HAADF) Detektor aufgenommen wurde, keine starken lokalen Kontraste zeigt. Dies deutet ebenfalls auf die Abwesenheit oxidischer Partikel hin, da das HAADF-Signal bei konstanter Lamellendicke generell einen Kontrast der Ordnungszahl (Z) zeigt. Wären TiO_2 -Partikel in der Ti6Al4V -Matrix vorhanden, würden diese aufgrund des Unterschieds der mittleren Ordnungszahl von $\Delta Z \approx 9$ dunkler erscheinen. Zusätzlich zeigt die EDX-Map des Sauerstoffgehalts (f) in direkter Art und Weise, dass keine oxidischen Partikel unterhalb der Oberfläche zu finden sind. Jedoch zeigt die Map eine oxidische Passivierungsschicht mit einer Dicke von etwa 10 nm an der Oberfläche des umgeschmolzenen Materials.

Zusammenfassend konnten mit keiner der verschiedenen elektronenmikroskopischen Methoden oxidische Ausscheidungen nachgewiesen werden. Dies bestärkt die Auffassung, dass es sich beim vorliegenden laserbehandelten Material um einen Mischkristall handelt. Dies wurde bereits zuvor für sauerstoffreiches Titan berichtet [43] und kann mit der hohen Löslichkeit von 33 At-% Sauerstoff in Titan erklärt werden [86].

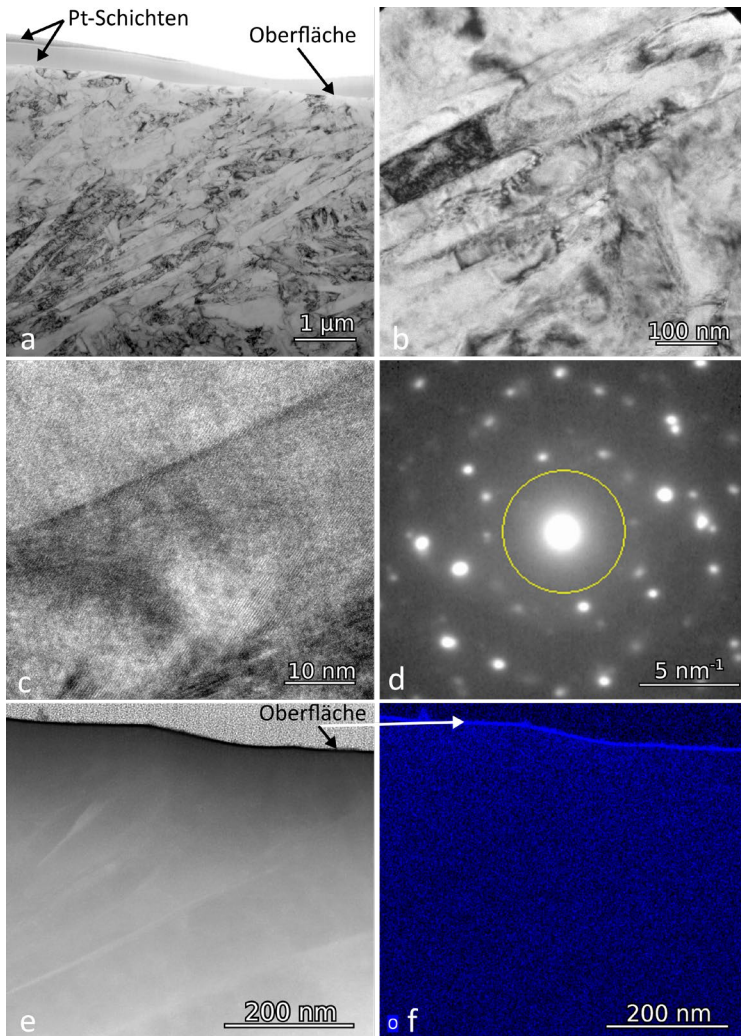


Abbildung 4.13: TEM Hellfeld (a, b) und HRTEM (c) Aufnahmen zeigen die nadelige, martensitische Mikrostruktur der umgeschmolzenen Zone der laserbehandelten Oberfläche. SAED Bild (d) der in (b) gezeigten Region; der Radius einer Ortsfrequenz von 3 nm^{-1} wurde mit einem Kreis markiert. STEM HAADF Aufnahme (e) der untersuchten Region sowie entsprechende EDX-Map der Sauerstoffverteilung (f) [115].

Der Querschliff einer thermisch oxidierten Probe ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Deutlich erkennbar ist der abnehmende Anteil hell erscheinender β -Phase zur Oberfläche hin, was auf die α -stabilisierende Wirkung des eindiffundierten und nun interstitiell gelösten Sauerstoffs zurückgeht [13]. Die Korngröße wurde durch die Oxidationsbehandlung jedoch nicht signifikant verändert und es sind keine eindeutig unterscheidbaren Schichten entstanden.

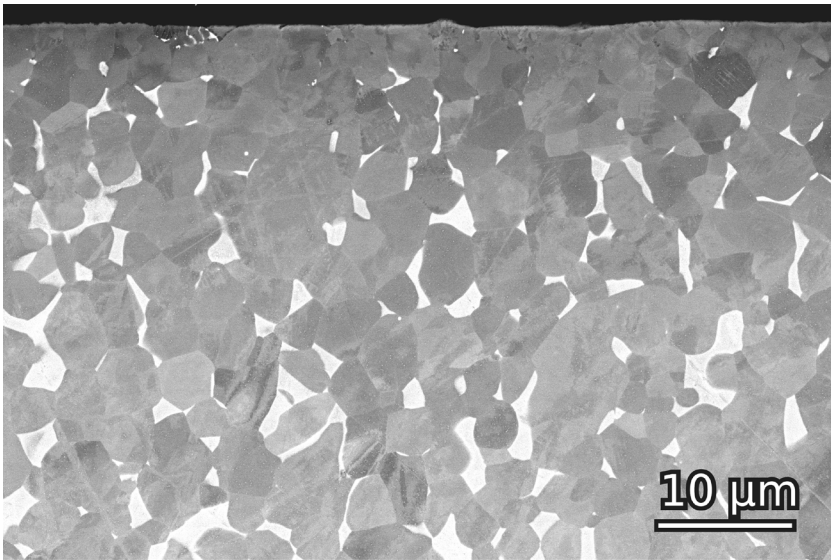


Abbildung 4.14: Rückstreuelektronenbild eines Querschliffs einer thermisch oxidierten Oberfläche. Erhöhter Sauerstoffgehalt nahe der Oberfläche stabilisiert die α -Phase und verringert den Anteil der hellen β -Phase [115].

Demgegenüber zeigt der Querschnitt der plasmanitrierten Probe (Abbildung 4.15) eine deutlich heterogenere Struktur. Im Gegensatz zu den anderen Proben lagen die α - und β -Körner des Grundmaterials in leicht gestreckter Form vor, wie im unteren Teil der Abbildung zu sehen ist. Direkt

an der Oberfläche hat sich eine Verbindungsschicht von etwa $1,2\ \mu\text{m}$ Dicke gebildet. Darunter folgt eine $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ dicke Diffusionszone. Am oberen Rand der Diffusionszone liegen globulare Körner vor, die möglicherweise durch Rekristallisation entstanden sind. Diese Zone wurde bereits in der Literatur beschrieben und in Zusammenhang gebracht mit einer Anreicherung von Aluminium unterhalb der Verbindungsschicht [127,128]. Aluminium führt zu einer Stabilisierung und Verfestigung der α -Phase.

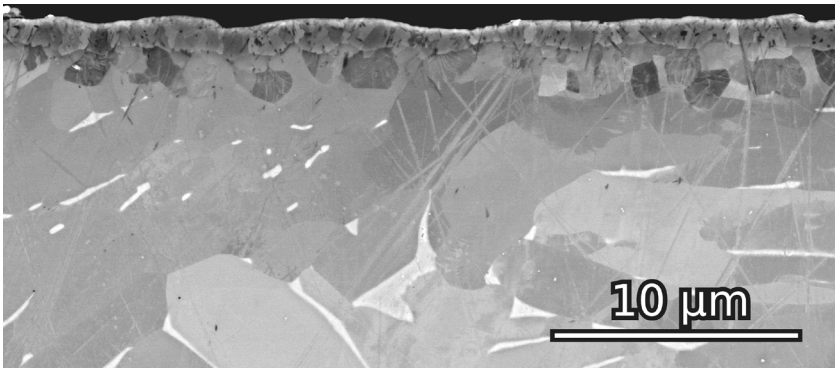


Abbildung 4.15: Rückstreuungselektronenbild eines Querschliffs an einer plasmanitrierten Oberfläche. Eine Verbundschicht mit darunter liegender Diffusionszone hat sich gebildet [115].

Nanoindentation

Durch Nanoindentation wurden für alle behandelten Proben Härtetiefenverläufe erstellt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.16 dargestellt sind. Alle Härteverläufe weisen eine starke Korrelation zu der zuvor gezeigten Mikrostruktur auf.

An der laserbehandelten Oberfläche lag ein zweigeteilter Verlauf der Härte vor. Das Ti6Al4V-Grundmaterial wies eine Härte von ca. 4 GPa auf, was in guter Übereinstimmung mit anderen Veröffentlichungen steht [129,130]. Nahe der Oberfläche lag eine höhere Härte von etwa

8 GPa vor. Zwischen diesen beiden Bereichen liegt zwischen 7 und 12 μm unterhalb der Oberfläche ein steiler Übergang vor. Die verfestigte Schicht lässt sich direkt mit der umgeschmolzenen Zone in Zusammenhang bringen (vgl. Abbildung 4.12).

Die Verbindungsschicht der plasmanitrierten Probe wies mit 16,4 GPa die höchste Härte aller Proben nahe der Oberfläche auf. Direkt darunter fiel die Härte abrupt auf 11,5 GPa ab und folgte einem exponentiellen Abfall auf eine Härte des Grundmaterials von 6 GPa. Die höhere Härte des Grundmaterials gegenüber den anderen beiden Proben ist konsistent mit den makroskopischen Härtemessungen (siehe Kapitel 3.1/3.2.2) und hängt unter Umständen mit der unterschiedlichen Mikrostruktur zusammen (vgl. Abbildung 3.1/Abbildung 3.4).

Die durch thermische Oxidation behandelte Probe wies an der Oberfläche eine Härte von 12 GPa auf und folgte darunter einem exponentiellen Verlauf, bis auf eine Härte 4,8 GPa im Grundmaterial. Der gemessene Härteverlauf stimmt gut mit dem von Qu et al. überein, die Ti6Al4V bei 850 °C für 2 Stunden thermisch oxidierten [36].

Sowohl die thermische Oxidation als auch die Plasmanitrierung basieren auf Diffusionsprozessen in der festen Phase. Es ist daher ein exponentieller Verlauf der Härte zu erwarten, wenn man von einer linearen Härtesteigerung durch Mischkristallverfestigung ausgeht [48,85,87]. Deshalb wurden die exponentiellen Verläufe der Härte in Abbildung 4.16 angedeutet, die die Härteergebnisse gut approximieren. Vom Fit ausgenommen wurden die Indents innerhalb der Verbindungsschicht der plasmanitrierten Probe, da hier die Verfestigung nicht mehr durch einen Mischkristall vorgegeben ist.

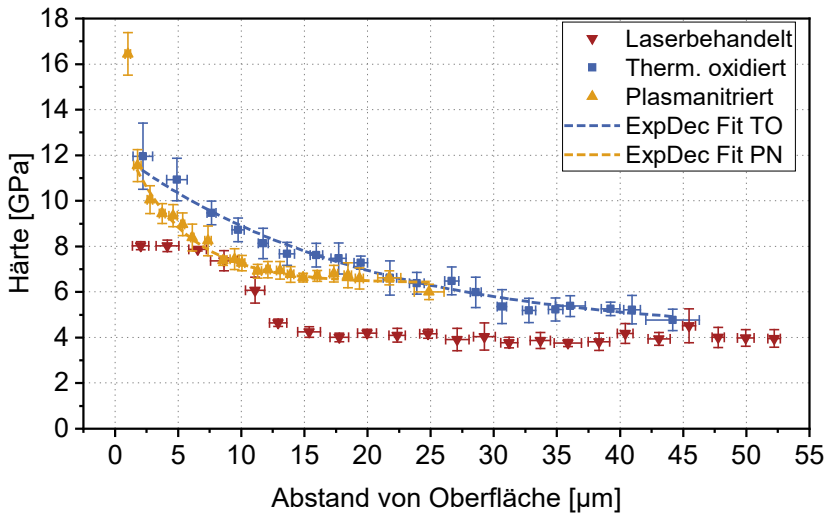


Abbildung 4.16: Härtetiefenverläufe der lasergeglätteten, plasmanitrierten und thermisch oxidierten Probe. Für die Diffusionsbehandlungen sind mit gestrichelten Linien jeweils der zu erwartende exponentielle Abfall gefittet.

Nach der Methode von Oliver und Pharr [118] wurden weiterhin die elastischen Eindringmodule ermittelt und sind als Tiefenverläufe in Abbildung 4.17 dargestellt. Wie in Abbildung 4.16 sind die exponentiellen Verläufe für die Diffusionsbehandlungen angedeutet. Für die plasmanitrierte Probe wurde Indents in der Verbindungsschicht ausgenommen. Auch hier beschreiben die Fitfunktionen in guter Näherung die Ergebnisse des elastischen Eindringmoduls.

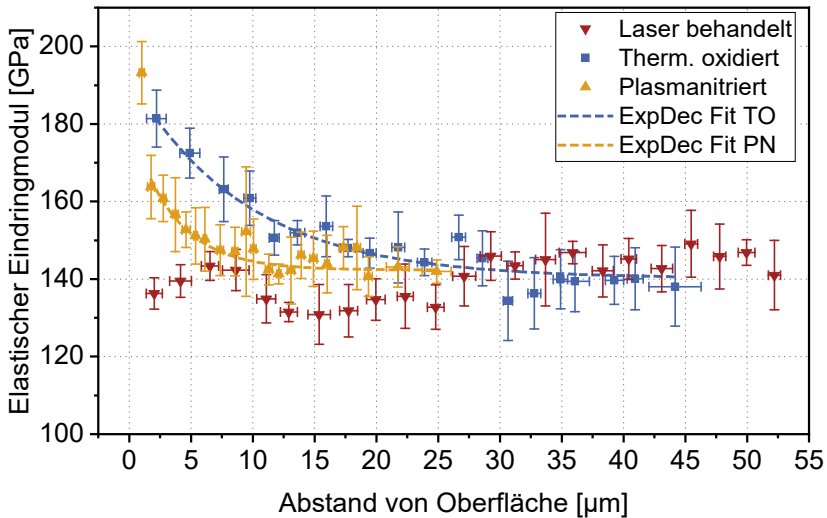


Abbildung 4.17: Tiefenverläufe des elastischen Eindringmoduls. Wie zuvor wurde für die Diffusionsbehandlungen der exponentielle Abfall gefittet.

Im Grundmaterial ist für alle Proben ein elastischer Eindringmodul von etwa 140 GPa zu finden, was in guter Übereinstimmung mit anderen Nanoindentationsmessungen steht [129,130]. Der Eindringmodul steigt bei thermisch oxidierten und plasmanitrierten Proben hin zur Oberfläche an. Die Verbindungsschicht der plasmanitrierten Probe liegt bei 193 GPa, die Diffusionszone direkt darunter bei einem Modul von 164 GPa, was einen Anstieg von 15 % gegenüber dem Grundmaterial darstellt. Noch stärker ausgeprägt ist der Anstieg der thermisch oxidierten Probe mit 182 GPa, was einem Zuwachs von 29 % entspricht.

Ein schwankender Verlauf liegt für die laserbehandelte Oberfläche vor. Direkt an der Oberfläche beträgt der elastische Eindringmodul 136 GPa, steigt zunächst bei zunehmender Tiefe leicht an, fällt dann jedoch wieder ab und erreicht bei 15 µm Tiefe ein Minimum von 131 GPa. Darauf folgend steigt der Modul wieder an bis auf ca. 140 GPa im Grundmaterial. Diesem

überraschenden Verlauf liegen zwei Prozesse zugrunde. In der umgeschmolzenen Zone von etwa 10 μm Dicke liegt vermutlich ein erhöhter Sauerstoffgehalt vor, was eine Steigerung des Elastizitätsmoduls zur Folge hat [48]. Hingegen führt die Lösung von Vanadium im einphasigen α' -Martensit zu einer Verringerung des Moduls [131]. So ist auch das Minimum bei 15 μm Tiefe zu erklären: In der Wärmeeinflusszone liegt zwar kein erhöhter Sauerstoffgehalt vor, allerdings ein teilweise martensitisches Gefüge (siehe Abbildung 4.12). Direkt unterhalb der Oberfläche wiederum liegt im komplett martensitischen Gefüge auch ein erhöhter Sauerstoffgehalt vor, was offenbar zu einem Gleichgewicht von modulerhöhenden und -erniedrigenden Effekten geführt hat.

Aus den gemessenen Größen der Nanoindentation, Härte H und elastisches Eindringmodul E , können weitere Kenngrößen abgeleitet werden, die das elastisch-plastische Verhalten von Werkstoffen beschreiben. Leyland und Matthews diskutierten für die Korrelation mit dem tribologischen Verhalten von Beschichtungen zwei Verhältnisse aus Härte und elastischem Eindringmodul [132]. Erstens das direkte Verhältnis H/E , das als elastische Dehnung bis zum Versagen (engl. *elastic strain to failure*) aufgefasst werden kann. Weiterhin kann der Materialparameter H^3/E^2 aus dem Widerstand einer elastisch-plastischen Platte gegen plastische Deformation in Kontakt mit einer starren Kugel abgeleitet werden. Aus einzelnen Kraft-Eindringtiefekurven der Nanoindentation kann zudem der Anteil an elastischer Rückfederung gegenüber der gesamten eingebrachten Indentationsenergie bestimmt werden. Für die Berechnung der Kennzahlen wurden jeweils die Datenpunkte direkt an der Oberfläche verwendet.

Diese drei Kennzahlen sind für die verschiedenen Oberflächenbehandlungen in Abbildung 4.18 dargestellt. Das Ti6Al4V-Grundmaterial weist nur eine geringe elastische Rückfederung von 20 % auf. Höhere Werten lagen für die laserbehandelte Probe mit 36 % und die thermisch oxidierte Probe mit 44 % vor. Den höchsten Wert an elastischer Rückfederung zeigte die

plasmanitrierte Oberfläche mit 53 %. Die anderen beiden Parameter zeigten einen ähnlichen qualitativen Verlauf, wobei der Anstieg für das H/E -Verhältnis schwächer ausgeprägt war und für H^3/E^2 stärker.

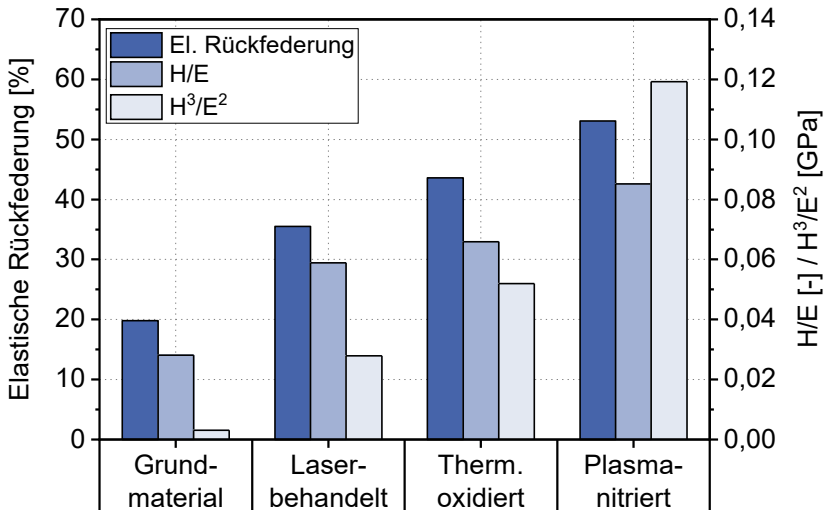


Abbildung 4.18: Verschiedene Kennzahlen, die aus den Nanoindents nahe der Oberfläche abgeleitet wurden und das mechanische Verhalten der behandelten Oberflächen beschreiben sollen [115]

Chemische Zusammensetzung

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung wurden qualitative GDOES-Tiefenprofile an den flächig behandelten Proben gemessen. Abbildung 4.19 zeigt die Messung an einer laserbehandelten Oberfläche. Auffällig ist der höhere Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff bis etwa 10 μm unterhalb der Oberfläche. Zwischen 10 und 15 μm Tiefe erfolgt ein deutlicher, paralleler Abfall dieser beiden Elemente auf das Niveau des Grundmaterials.

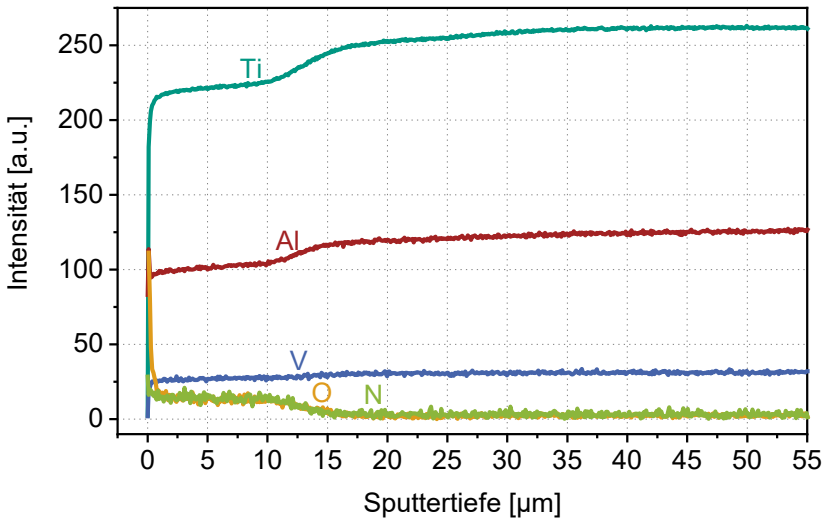


Abbildung 4.19: Qualitatives GDOES-Tiefenprofil der laserbehandelten Oberfläche

Die Ergebnisse für die thermisch oxidierte Oberfläche sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Es zeigt sich wie erwartet ein exponentieller Abfall des Sauerstoffgehalts und ein entsprechender Anstieg der metallischen Legierungselemente mit ansteigender Tiefe. Im Gegensatz zur laserbehandelten Oberfläche findet sich keine ausgeprägte Veränderung des Stickstoffgehalts über der Tiefe, was vermutlich auf die geringere Diffusivität von Stickstoff im Vergleich zu Sauerstoff in Titan zurückzuführen ist [133,134].

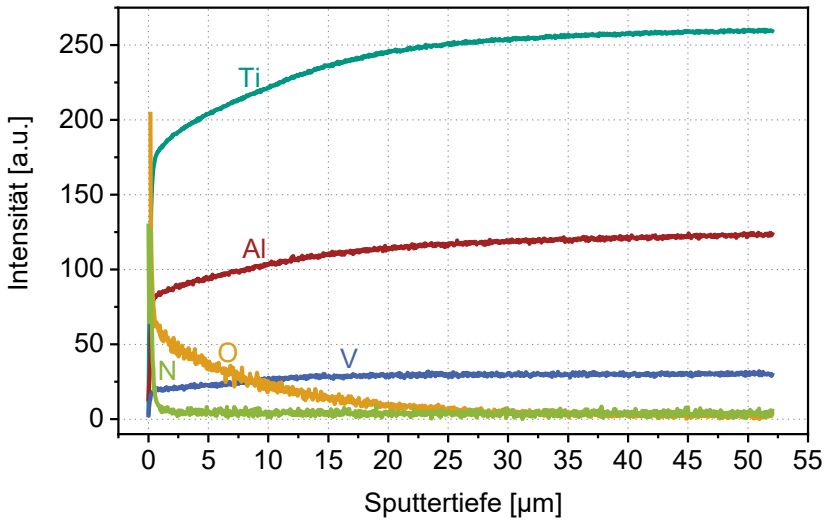


Abbildung 4.20: Qualitatives GDOES-Tiefenprofil der thermisch oxidierten Oberfläche

Abbildung 4.21 stellt das Tiefenprofil einer plasmanitrierten Probe dar. Direkt an der Oberfläche findet sich eine hohe Stickstoffkonzentration, die schnell auf ein deutlich niedrigeres Niveau fällt. Ab ca. 2,5 µm Tiefe findet ein exponentieller Abfall statt, bei dem die Konzentration des Grundmaterials in etwa 25 µm Tiefe erreicht wird. Auffallend ist zudem die aluminiumreiche Zone unterhalb der stickstoffreichen Zone. Vergleichbare Verläufe wurden für plasmanitriertes Ti6Al4V bereits von Hosseini und Ahmadi berichtet [127]. Es ist hier keine signifikante Veränderung des Sauerstoffsignals unterhalb der Oberfläche erkennbar.

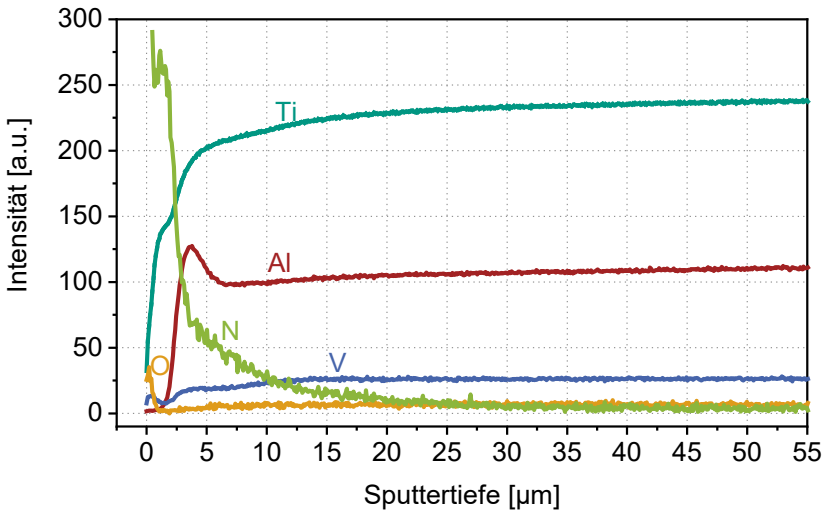


Abbildung 4.21: Qualitatives GDOES-Tiefenprofil der plasmanitrierten Oberfläche

4.2.2 Reibungsverhalten

Die mittleren Reibungskoeffizienten aller behandelten Oberflächen in Kontakt mit dem 100Cr6-Zylinder sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Zum Vergleich ist erneut der Verlauf an einer unbehandelten Referenzoberfläche enthalten, welche ein ausgeprägtes Einlaufverhalten zeigt. Zu Beginn liegt ein hoher und stark schwankender Reibkoeffizient zwischen 0,4 und 0,5 vor. Nach etwa 4 m Gleitweg findet ein rascher Übergang zu einem konstanten Reibkoeffizienten von 0,13 statt. Die plasmanitrierte Oberfläche zeigte einen ähnlichen Verlauf mit anfänglich hohen Reibwerten von bis zu 0,5. Die Einlaufphase fiel jedoch deutlich kürzer aus und war bereits nach etwa 2 m abgeschlossen. Wie bereits zuvor variierte auch hier der Zeitpunkt des Übergangs zwischen den Reibungsregimes zwischen Wiederholungen des gleichen Experiments. Die gezeigten Unterschiede traten jedoch reproduzierbar auf. Im Gegensatz dazu zeigten thermisch oxidierte und laserbehandelte Oberflächen kein Einlaufverhalten, sondern einen

konstanten Reibwert von Beginn des Versuches an. Am Ende des Versuches lag für alle untersuchten Proben ein Reibwert von 0,13 vor, unabhängig von deren Oberflächenbehandlung oder vorangegangener Einlaufphase.

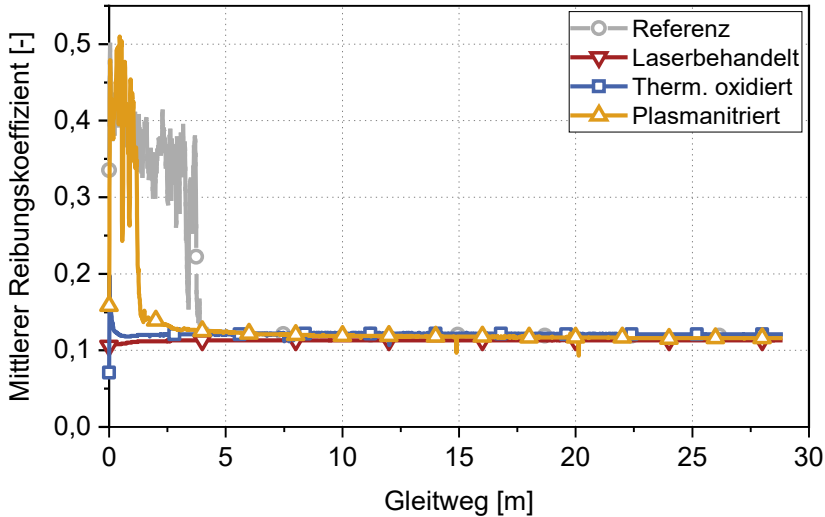


Abbildung 4.22: Mittlerer Reibungskoeffizient über dem Gleitweg für verschiedene Oberflächenzustände im Vergleich mit der unbehandelten Referenz [115]

4.2.3 Verschleißverhalten

Verschleißvolumina aller behandelten Ti6Al4V-Grundkörper wurden nach dem Versuch bestimmt und sind in Abbildung 4.23 aufgetragen. Wie bereits die Ergebnisse in Kapitel 4.1, korrelieren die Verschleißvolumina mit dem Auftreten und der Länge der Einlaufphase. Dementsprechend zeigte die unbehandelte Referenzprobe nach der längsten Einlaufphase auch das höchste Verschleißvolumen von $1,6 \times 10^7 \mu\text{m}^3$. Die plasmanitrierte Probe wies mit $0,1 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ ein deutlich geringeres Verschleiß-

volumen auf. Sowohl auf der thermisch oxidierten als auch auf der laserbehandelten Probe war der Verschleiß so gering, dass er mit den verwendeten Methoden nicht mehr zuverlässig quantifizierbar zu messen war, sondern nur noch nach oben hin abgeschätzt werden konnte. Aufgrund der größeren Verschleißspur und der etwas höheren Oberflächenrauheit liegt die obere Grenze des Verschleißvolumens der laserbehandelten Probe von $0,016 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ höher als die der thermisch oxidierten mit $0,003 \times 10^7 \mu\text{m}^3$.

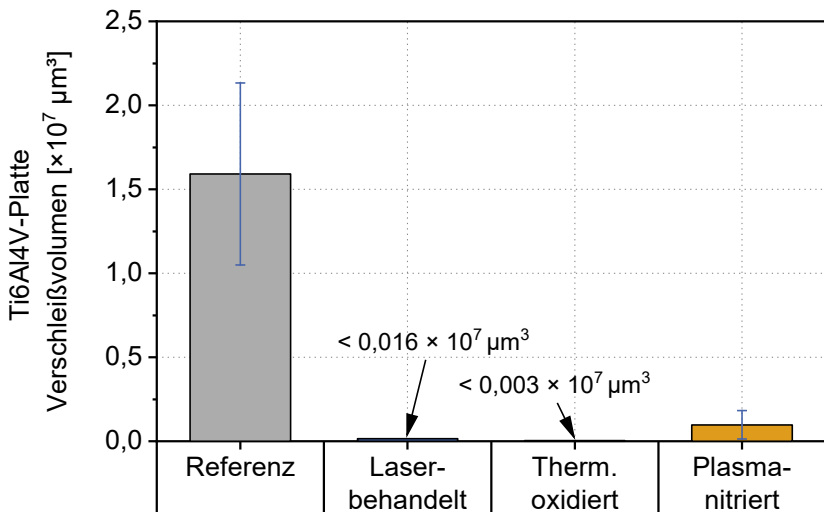


Abbildung 4.23: Verschleißvolumen der Ti6Al4V Platten für verschiedene Oberflächenzustände, gemessen nach dem Versuch mit 28,8 m Gleitweg [115]

Die gemessenen Verschleißvolumina hängen eng mit dem vorliegenden Verschleißmechanismus während des tribologischen Versuchs zusammen. In Abbildung 4.24 sind konfokalmikroskopische Aufnahmen repräsentativer Verschleißspuren dargestellt. Die unbehandelte Referenzoberfläche zeigt eine ungleichmäßige Verschleißspur mit Ausbrüchen und tiefen Mulden, aus denen Material des Grundkörpers gerissen und auf den

Gegenkörper übertragen wurde, und damit typische Anzeichen adhäsiven Verschleißes [12]. Ähnliche Merkmale liegen bei der Verschleißspur der plasmanitrierten Probe vor. Auch hier traten Ausbrüche und Werkstoffübertrag auf, allerdings ist die Verschleißspur verglichen mit der Referenz deutlich kleiner. Keinerlei Anzeichen von Verschleiß sind auf dieser Skala an der thermisch oxidierten sowie laserbehandelten Probe sichtbar.

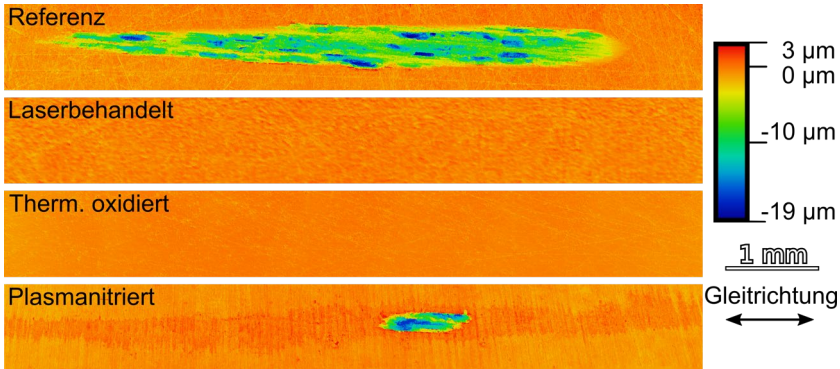


Abbildung 4.24: Konfokalmikroskopische Aufnahmen repräsentativer Verschleißspuren aller vollflächig behandelten Proben. Maßbalken und z-Skala gültig für alle Aufnahmen [115].

Noch deutlicher werden die vorliegenden Verschleißmechanismen beim Vergleich von REM-Aufnahmen der Verschleißspuren in Abbildung 4.25. Hier wurden unterschiedliche Vergrößerungen gewählt, um die Veränderungen innerhalb der Verschleißspur besser sichtbar zu machen. So sind auf der Referenzoberfläche (a) und der plasmanitrierten Oberfläche (d) deutliche, großflächige Spuren adhäsiven Verschleißes in unterschiedlich starker Ausprägung sowie Verschleißpartikel zu erkennen. Hingegen sind die Verschleißspuren der laserbehandelten (b) und der thermisch oxidierten Probe (c) deutlich kleiner. Es sind zudem nur milde, abrasive Fur-

chen zu erkennen sowie eine gewisse Einglättung isolierter Kontaktstellen. Es wird weiterhin deutlich, dass die Verschleißspur der laserbehandelten Probe etwas größer ist.

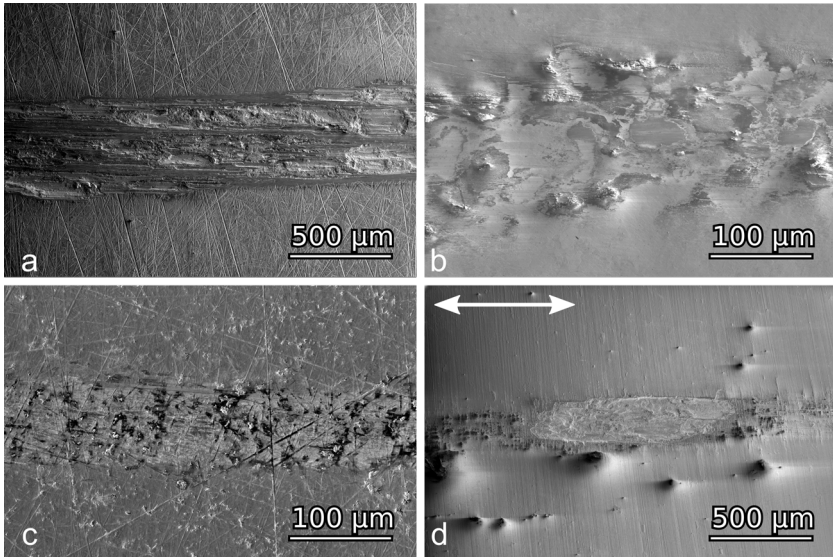


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen von Verschleißspuren der unbehandelten Referenzoberfläche (a), laserbehandelten (b), thermisch oxidierten (c) und plasmanitrierten Oberfläche (d). Zu beachten die höhere Vergrößerung in (b) und (c).

In gleicher Art sind in Abbildung 4.26 die Verschleißspuren auf den 100Cr6-Gegenkörpern dargestellt. In (b) und (c) ist nur eine schwach ausgeprägte Verschleißspur erkennbar. Hingegen zeigen die Proben in (a) und (d) deutlichen Materialübertrag, der den Ausbrüchen auf dem Grundkörper entspricht. Auffällig sind zudem abrasive Spuren, die auf dem gegen die plasmanitrierte Probe gelaufenen Zylinder (d) seitlich des Materialübertrags zu erkennen sind und verglichen mit den anderen Zylindern deutlich stärker ausgeprägt sind.

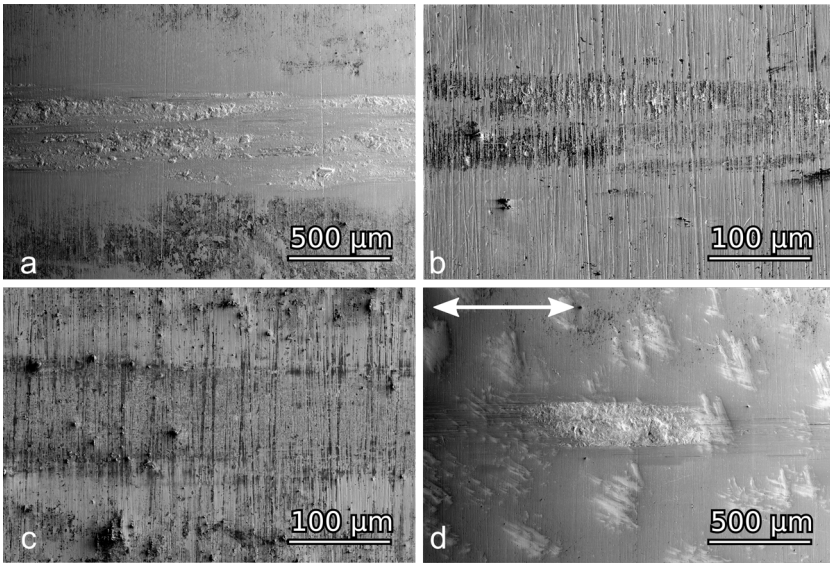


Abbildung 4.26: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren auf den 100Cr6-Gegenkörpern, entsprechend den in Abbildung 4.25 gezeigten Grundkörper-Verschleißspuren. Die gezeigten Zylinder sind jeweils gelaufen gegen die unbehandelte Referenzoberfläche (a), laserbehandelten (b), thermisch oxidierten (c) und plasmanitrierten Oberfläche (d). Zu beachten die höhere Vergrößerung in (b) und (c).

4.3 Schräg geschliffene Oberfläche

Eine thermisch oxidierte Probe, wie sie in Kapitel 4.2 bereits charakterisiert und tribologisch geprüft wurde, wurde nun schräg angeschliffen, um gemäß des Sauerstoff- und Härtegradienten unterschiedliche Materialzustände an der Oberfläche einer Probe freilegen zu können. Durch tribologische Versuche an verschiedenen Positionen der Oberfläche wird der Zusammenhang von chemischer Zusammensetzung und tribologischen Eigenschaften näher untersucht.

4.3.1 Eigenschaften der behandelten Oberfläche

Topographie

Eine Topographieaufnahme der schräg angeschliffenen Oberfläche ist in Abbildung 4.27 zu sehen. Am rechten oberen Rand ist ein Teil der Oberfläche nicht geschliffen, dieser wurde zur Ausrichtung und Überprüfung der Neigung genutzt. Der Rest der Probe stellt sich als gleichmäßig geneigt und in sich eben dar. Neben der gezeigten Topographieaufnahme wurden die erzeugten Lasernäpfchen am Rand der Probe vor und nach dem Schleifen konfokalmikroskopisch vermessen. Aus der Differenz der Näpfchentiefen konnte die Neigung der geschliffenen Oberfläche berechnet werden. Weiterhin wurde der Dickenunterschied an beiden Enden der Probe mittels einer Mikrometerschraube überprüft. Die Ergebnisse der drei Messmethoden zeigten gute Übereinstimmung bezüglich der Neigung der geschliffenen Oberfläche. Der Schrägschliff liegt demnach unter einem Winkel von etwa $0,075^\circ$ vor.

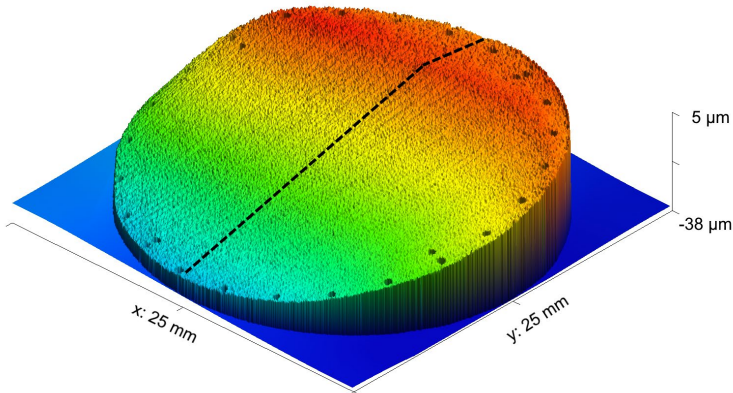


Abbildung 4.27: 3D-Topographiaufnahme der schräg geschliffenen Probe, am Rand sind die vor dem Schleifen erzeugten Lasernäpfchen erkennbar.

Ein Profil einer Probe, deren Oberfläche nach der thermischen Oxidation durch kurzes, manuelles Schleifen nur von Oxiden befreit wurde, ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Eine Balligkeit der Oberfläche von etwa $4\ \mu\text{m}$ ist zu erkennen. Die Proben wurden vor der Oxidationsbehandlung plan geschliffen, es ist daher davon auszugehen, dass die Wärmebehandlung selbst zu dieser Wölbung der Oberfläche geführt hat. Das Profil entlang der in Abbildung 4.27 gezeigten Linie ist ebenfalls in Abbildung 4.28 dargestellt. Es zeigt, dass die Oberfläche schräg nach unten verläuft, jedoch in sich eben ist. Am tiefsten Punkt der Schräge beträgt der Höhenunterschied zur Ursprungsoberfläche etwa $25\ \mu\text{m}$.

Auf der Probe konnten insgesamt fünf Versuche durchgeführt werden, deren Positionen als Hilfslinien in Abbildung 4.28 dargestellt sind.

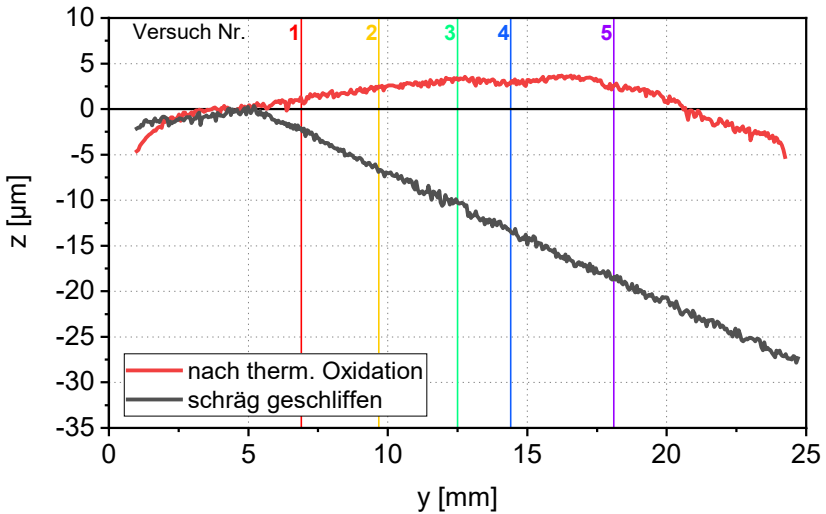


Abbildung 4.28: Profil der schräg geschliffenen Fläche entlang der Linie in Abbildung 4.27. Zum Vergleich ein Profil einer thermisch oxidierten Probe bei der nur das Oxid durch kurzes, manuelles Schleifen entfernt wurde. Vertikale Hilfslinien deuten die Stellen der tribologischen Versuche an.

Mikrostruktur, Nanoindentation und chemische Zusammensetzung

In Kapitel 4.2.1 sind bereits die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse (Abbildung 4.14), Nanoindentation (Abbildung 4.16, Abbildung 4.17) sowie die chemische Analyse (Abbildung 4.20) der thermisch oxidierten Oberfläche dargestellt und werden hier nicht erneut gezeigt.

4.3.2 Reibungsverhalten

Im Folgenden sind die fünf einzelnen Versuche stets in den Farben der vertikalen Hilfslinien in Abbildung 4.28 dargestellt. Die Benennung erfolgt mit Zahlen von 1 bis 5, wobei 1 (rot) den Versuch am oberen Ende der Schräge bezeichnet und 5 (violett) den Versuch am unteren Ende. Die Reibungsverläufe der fünf Versuche sind in Abbildung 4.29 zu sehen.

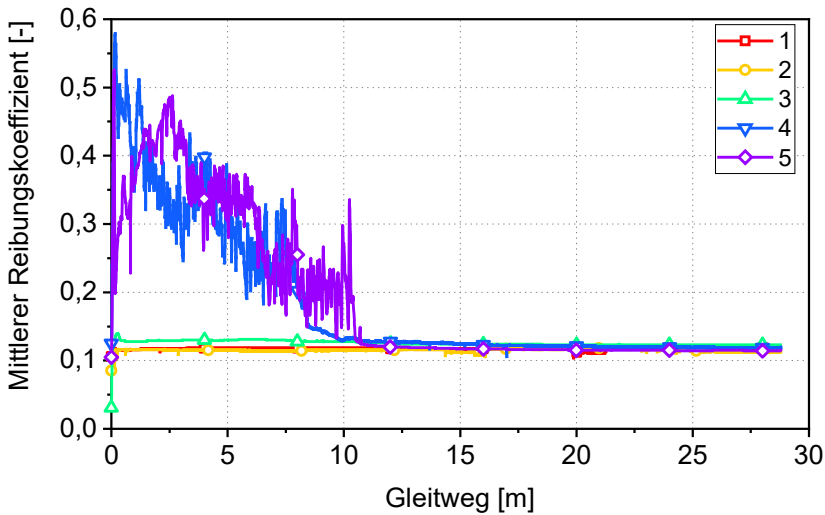


Abbildung 4.29: Mittlerer Reibungskoeffizient über dem Gleitweg für Versuche an unterschiedlichen Positionen des Schrägschliffs. Farbkodierung wurde entsprechend der Topographie-Falschfarben (Abbildung 4.27) gewählt.

Die Reibungskoeffizienten der Versuche 1 und 2 gleichen denen der Versuchen auf thermisch oxidierten Oberfläche in Kapitel 4.2.2. Von Beginn an liegt ein konstanter Reibwert von etwa 0,12 vor. Hingegen zeigen die Versuche 4 und 5 ein charakteristisches Einlaufverhalten, mit hohen Reibwerten von über 0,5 zu Beginn des Versuchs. Bei Versuch 4 erfolgt nach 8 m Gleitweg der Übergang hin zu einem konstanten und niedrigen Reibwert von 0,12. Versuch 5 ist nach 11 m vollständig eingelaufen. Zuvor wurde dieses Verhalten bereits an den unbehandelten Ti6Al4V-Referenzoberflächen beobachtet (Kapitel 4.1.2, 4.2.2). Versuch 3 nimmt sowohl hinsichtlich der Position auf der Probe, als auch bezüglich der Reibungsergebnisse eine Zwischenstellung zwischen den erwähnten Versuchen ein. Auch hier liegt ein konstanter Reibwert vor, der mit 0,13 zu Beginn etwas höher liegt als der von Versuch 1 und 2. Gegen Ende des Versuchs

liegt der Reibwert mit 0,125 immer noch etwas höher als der der anderen Versuche.

Über die Position der Versuche auf der Probe sowie die Topographiedaten des Schrägschliffs kann jedem Versuch auch ein Abstand von der Referenzoberfläche zugeordnet werden (vgl. Abbildung 4.28). Mit dieser „Tiefe“ geht jeweils ein charakteristischer Zustand des Werkstoffs einher. Da alle Versuche einen äquivalenten finalen Reibwert aufweisen, existiert hierfür offensichtlich kein Zusammenhang zur Position des Versuchs auf der Probe bzw. zur chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Jedoch findet sich ein Zusammenhang zwischen dem senkrechten Abstand des Versuchs zur Ursprungsoberfläche und dem *initialen* mittleren Reibwert der ersten 5 m Gleitweg, siehe Abbildung 4.30. Es zeigt sich ein sprunghafter Übergang zwischen Reibungstieflage ($\mu = 0,12$; Versuch 1/2) und Reibungshochlage ($\mu = 0,37$; Versuch 4/5). Noch deutlicher ist hier die Zwischenstellung des Versuchs 3 zu erkennen ($\mu = 0,13$). Auffallend ist zudem, dass neben dem Absolutwert des durchschnittlichen Reibungskoeffizienten auch die Standardabweichung und damit die Schwankung des Reibungskoeffizienten einen Übergang von gleicher Art durchläuft. Auch hier nimmt Versuch 3 eine Zwischenstellung ein, mit größerer Streuung als die Versuche 1/2 und kleinerer Streuung als die Versuche 4/5.

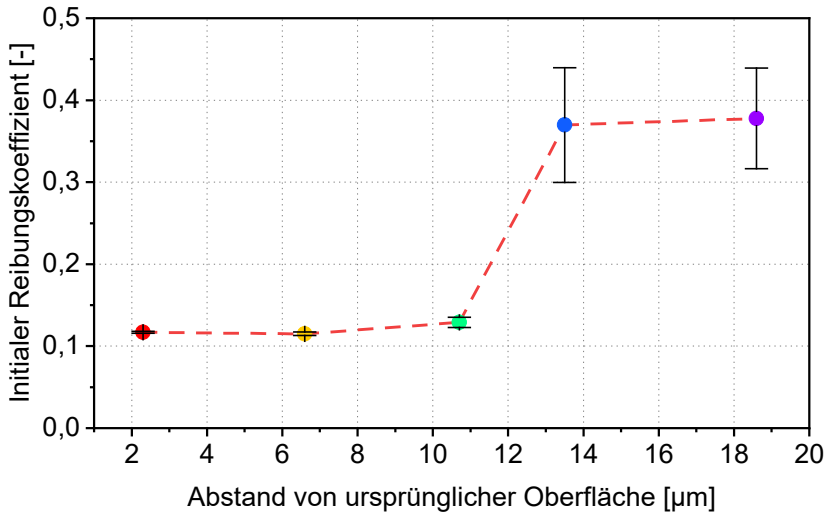


Abbildung 4.30: Durchschnittlicher Reibungskoeffizient mit Standardabweichung der ersten 5 m des Versuchs in Abhängigkeit der Versuchsposition. Farbkodierung entsprechend Abbildung 4.29 und Topographie.

4.3.3 Verschleißverhalten

In Abbildung 4.31 sind die Verschleißvolumina sowie Verschleißflächen der Ti6Al4V-Platte für alle fünf Versuche in Abhängigkeit des Abstands zur Ursprungsoberfläche dargestellt. Für beide Verschleißkenngrößen ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie schon für den mittleren Reibungskoeffizienten gezeigt. Demnach liegt für Versuch 1 und 2 eine Verschleißtieflage vor und für Versuch 4 und 5 eine Verschleißhochlage. Erneut liegt Versuch 3 zwischen den beiden Niveaus, hier noch deutlicher als bezüglich der Reibung. Wie bei verschleißarmen Versuchen zuvor konnten die Verschleißvolumina der Versuche 1 und 2 nur anhand der Verschleißfläche und R_a abgeschätzt werden.

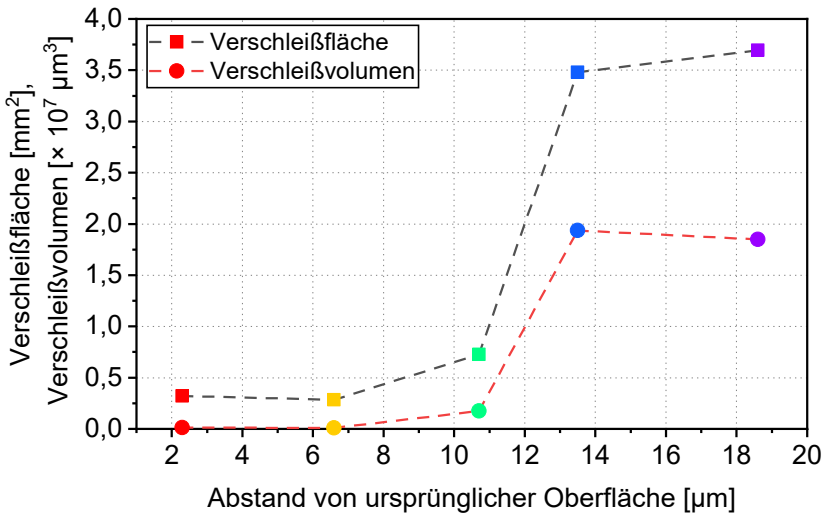


Abbildung 4.31: Verschleißvolumina gemessen nach dem Versuch in Abhängigkeit der Versuchsposition. Farbkodierung entsprechend Abbildung 4.29 und Topographie.

In Abbildung 4.32 ist eine 3D-Ansicht der schräg geschliffenen Probe nach den Versuchen zu sehen. Deutlich erkennbar sind darin die Verschleißspuren der Versuche 4/5, nur noch schwach dagegen die des Versuches 3. Verschleißspuren der Versuche 1/2 sind hier nicht erkennbar.

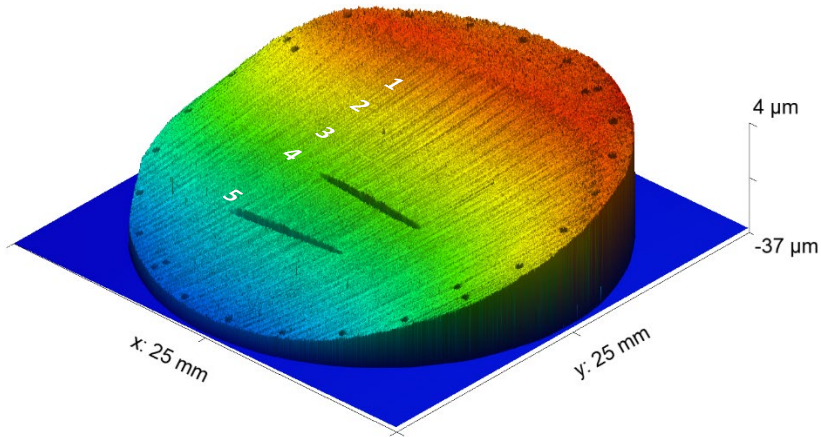


Abbildung 4.32: 3D-Ansicht der schräg geschliffenen Probe nach den Versuchen

Um das Verschleißverhalten der fünf Versuche noch deutlicher darzustellen, sind in Abbildung 4.33 neigungskorrigierte Topographieaufnahmen aller einzelnen Verschleißspuren dargestellt. In Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten Verschleißvolumina auf der Ti6Al4V-Probe ergibt sich folgendes Bild: Für die Versuche 1 und 2 sind auch auf dieser Skala keine Verschleißspuren erkennbar. Versuch 3 hinterlässt eine schwach sichtbare Verschleißspur, bei der anhand der Topographieaufnahmen nicht eindeutig unterschieden werden kann, ob tatsächlich Materialabtrag stattgefunden hat oder ob es sich nur um eine Einglättung der Schleifriefen handelt. Wie schon in Kapitel 4.2.3 gezeigt, finden sich in den Verschleißspuren von Versuch 4 und 5 eindeutige Spuren adhäsiven Verschleißes, mit einer allgemein inhomogenen Erscheinung und typischen Ausbrüchen und Mulden.

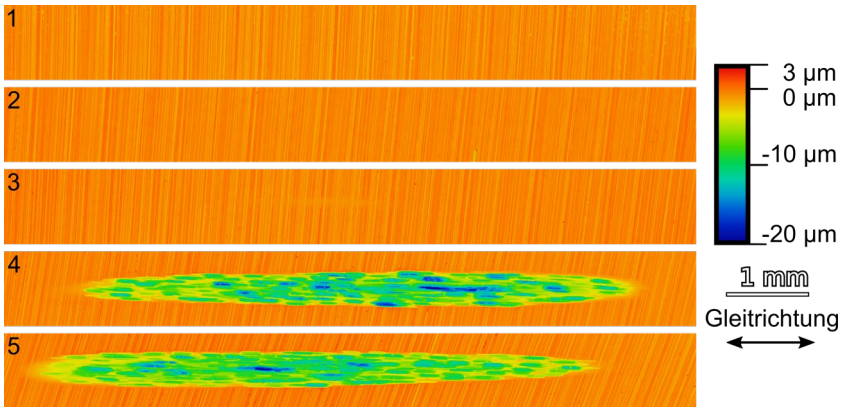


Abbildung 4.33: Weißlichtinterferometrische Aufnahmen aller Verschleißspuren auf der schräg geschliffenen Probe. Der Abstand von der ursprünglichen Oberfläche steigt von oben nach unten. Maßbalken und z-Skala gültig für alle Aufnahmen.

Anhand von Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33 ist bei gleicher Vergrößerung zwar der Unterschied zwischen den Versuchen deutlich zu erkennen, jedoch werden so nur die Verschleißmechanismen der Versuche 4/5 sichtbar. Um die vorliegenden Mechanismen deutlicher identifizieren zu können, sind im Folgenden REM-Aufnahmen der Versuche 1, 3 und 5 in unterschiedlicher Vergrößerungen gezeigt. Eventuell aufgetretener Werkstoffübertrag von der Ti6Al4V-Platte auf den 100Cr6-Gegenkörper kann am besten durch REM-Aufnahmen im Rückstreuелеktronenkontrast sichtbar gemacht werden. Abbildung 4.34 zeigt die Verschleißspur von Versuch 5 auf der Ti6Al4V-Platte sowie entsprechend auf dem 100Cr6-Zylinder. Erneut sind in der Plattenverschleißspur (a) eindeutige Merkmale adhäsiven Verschleißes sichtbar. Besonders deutlich ist zudem der schwarz erscheinende Werkstoffübertrag auf dem Gegenkörper (b) zu erkennen. Einzelne, voneinander abgegrenzte Bereiche von Materialübertrag sind zu erkennen; übertragene Werkstoffbruchstücke in unterschiedlichen Größen haften auf der Stahloberfläche. Während die größten

Bruchstücke einen Durchmesser von bis zu $100\ \mu\text{m}$ aufweisen, liegen auch zahlreiche kleinere Bruchstücke vor, mit Größen von unter $1\ \mu\text{m}$. Die EDX-Maps in (c) und (d) belegen, dass der Übertrag im Wesentlichen aus Titan besteht und damit eindeutig dem Grundkörper zugeordnet werden kann. Zudem ist der Titanübertrag offenbar so dick, dass nur noch wenig EDX-Signal vom Zylinder unterhalb des Übertrags zum Detektor gelangt. Entsprechende Stellen erscheinen in der Eisen-Map daher dunkel.

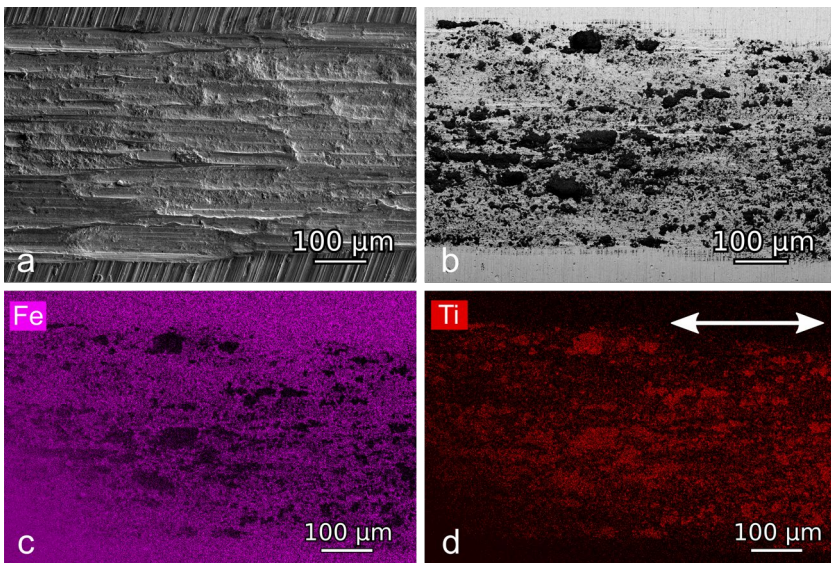


Abbildung 4.34: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren des Versuchs 5 auf der Ti6Al4V-Platte (a) und dem 100Cr6-Gegenkörper (b, Rückstreuelektronenkontrast) sowie EDX-Maps des Eisen- und Titananteils auf dem Gegenkörper (c, d)

In gleicher Weise, aber abweichender Vergrößerung sind in Abbildung 4.35 die Verschleißspuren von Versuch 3 dargestellt. Es ist offensichtlich, dass der Verschleiß auf Ti6Al4V in deutlich weniger gravierender Form vorliegt. Es sind keine der zuvor beobachteten Ausbrüche und Mulden in der Verschleißspur erkennbar, allerdings lassen sich deutliche Anzeichen

von plastischer Deformation erkennen. Parallele, durch die Endbearbeitung verursachte, Rauheitshügel erscheinen dadurch abgeflacht und markieren deutlich die Ausdehnung der Verschleißspur. Aus den Aufnahmen des Gegenkörpers (b, c, d) wird zudem ersichtlich, dass die Rauheitsspitzen des Grundkörpers nicht nur plastisch verformt wurden, sondern dass ebenfalls Ti6Al4V auf den Gegenkörper übertragen wurde. Gegenüber Versuch 5 liegen die übertragenen Bruchstücke jedoch deutlich kleiner im Bereich $< 5 \mu\text{m}$ vor; große Bruchstücke sind nicht vorhanden. Zudem scheint der Materialübertrag hier so dünn zu sein, dass noch EDX-Signal vom darunterliegenden Stahlzylinder zum Detektor gelangen konnte. Die Stellen mit Titan-Übertrag sind daher auch in der Eisen-Map nicht komplett dunkel.

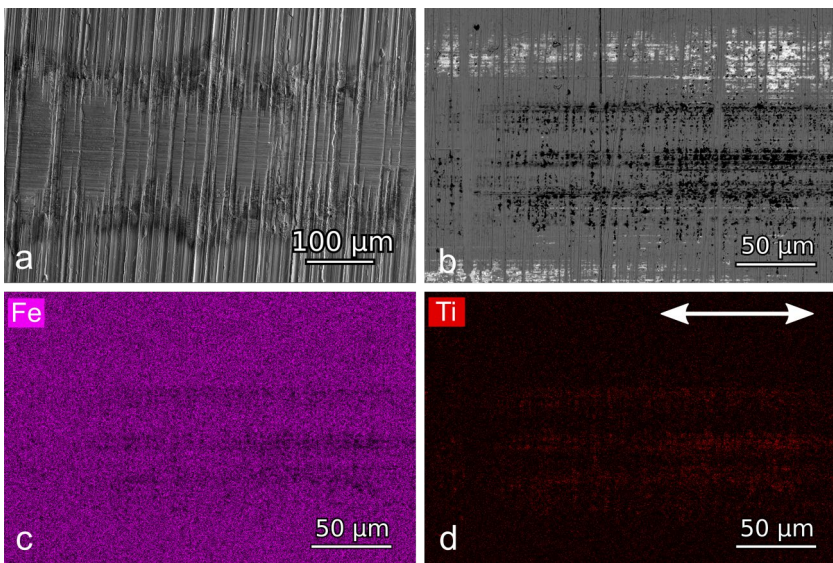


Abbildung 4.35: REM-Aufnahmen wie Abbildung 4.34, für Versuch 3

Schließlich sind in Abbildung 4.36 REM-Aufnahmen der Proben von Versuch 1 gezeigt. Auf dem Ti6Al4V-Grundkörper ist die Verschleißspur anhand der hellen Umrandung zu sehen. Innerhalb der Verschleißspur sind geringe Rückstände erkennbar, jedoch keine plastische Verformung und es sind nur milde abrasive Spuren an der Oberfläche sichtbar. Auf dem Gegenkörper findet sich dementsprechend kein Übertrag, wie die REM-Aufnahme (b) und die EDX-Maps (c, d) zeigen. Hier sind nur unter hoher Vergrößerung abrasive Furchen auf der Oberfläche des Gegenkörpers zu erkennen.

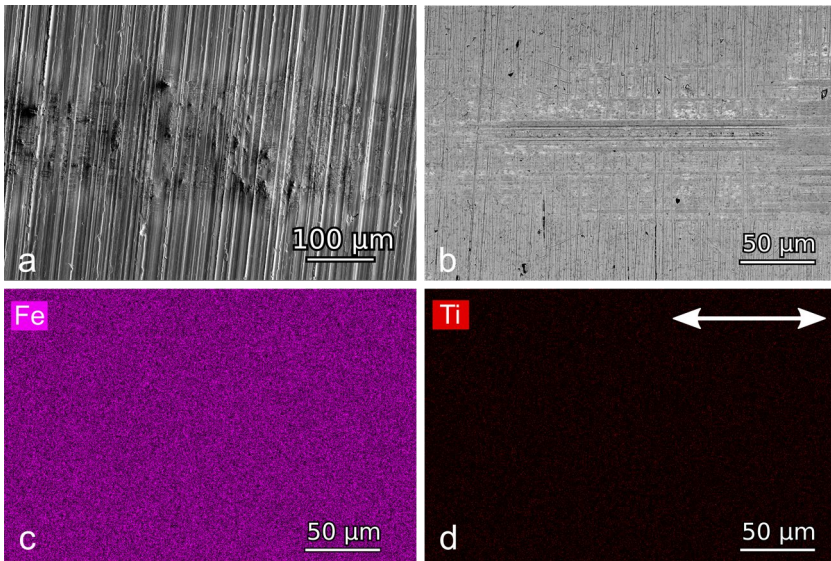


Abbildung 4.36: REM-Aufnahmen wie Abbildung 4.34, für Versuch 1

5 Diskussion

5.1 Überblick und Zusammenhang von Reibung und Verschleiß

In dieser Arbeit wurde die Oberfläche von Ti6Al4V durch verschiedene Methoden behandelt und resultierende Auswirkungen auf das tribologische Verhalten im fettgeschmierten, reversierenden Linienkontakt mit 100Cr6 untersucht. Mithilfe eines Nanosekunden-gepulsten Lasers wurde die Oberfläche mit parallelen Kanälen texturiert. Des Weiteren wurden Proben flächig mittels des gleichen Lasers umgeschmolzen und anschließend geglättet. Zum Vergleich wurden in gleicher Art Proben charakterisiert, welche vor der tribologischen Prüfung mit den etablierten Methoden der thermischen Oxidation bzw. Plasmanitrierung behandelt wurden. Um den Einfluss der Materialeigenschaften näher untersuchen zu können, wurde schließlich eine thermisch oxidierte Probe schräg angeschliffen, um durch Ausnutzen des Gradienten unterschiedliche Materialzustände somit an der Probenoberfläche freizulegen.

Das tribologische Verhalten von Titanlegierungen wie Ti6Al4V ist im Allgemeinen stark durch den adhäsiven Verschleißmechanismus und daher durch hohe Verschleißraten geprägt, was ausführlich in Kapitel 2.2.2 dargelegt wurde. Nach Anwendung der beschriebenen Methoden zur Oberflächenmodifikation wurde hingegen ein Ausbleiben adhäsiven Verschleißes in den tribologischen Versuchen beobachtet. Stattdessen war in diesen Fällen nur milder, abrasiver Verschleiß erkennbar. Bezogen auf die unbehandelte Referenzoberfläche lag somit teilweise ein um mehr als zwei Größenordnungen geringeres Verschleißvolumen vor.

In allen tribologischen Versuchen lag ein vergleichbarer *finaler* Reibwert zwischen 0,12 und 0,14 vor. Hingegen variierte der *initiale* Reibwert stark in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung. Sowohl die Scherkomponente der Reibungskraft als auch adhäsiver Verschleiß gehen auf das grundlegende Phänomen der Adhäsion zurück [6,11]. Es ergibt sich daher eine gute Korrelation von initialer Reibung und dem Verschleißvolumen (siehe Abbildung 5.1), was die grundsätzliche Bedeutung der Adhäsion für die gezeigten Ergebnisse verdeutlicht. Zudem wird hier eine klare Teilung der Versuche in zwei Verschleißregimes erkennbar.

Die Achse des Verschleißvolumens ist in Abbildung 5.1 nicht linear aufgetragen, sondern in der Form $y^{2/3}$. Dies erfolgt in Anlehnung an die Ergebnisse von Rabinowicz, der die Wirksamkeit verschiedener Schmierstoffe untersuchte [135]. Unter der stark vereinfachenden Annahme, dass sowohl Reibung als auch Verschleiß ausschließlich durch Adhäsion verursacht werden, leitete er folgenden analytischen Zusammenhang zwischen Reibungskoeffizient μ und Verschleißvolumen V her:

$$V^{2/3} = k(\mu - \mu_1) \quad (5.1)$$

Dabei geben die Konstanten k die Steigung der Gerade in diesem Diagramm an und μ_1 den Reibwert eines Systems, das keinen Verschleiß aufweist. Bowden, Gregory und Tabor hatten bereits angenommen, dass durch Zugabe eines Schmierstoffs der Reibkoeffizient eines Systems absinkt und linear zwischen dem Reibkoeffizienten des ungeschmierten und dem des „perfekt geschmierten“ Systems interpoliert werden kann [136]. Das Ausmaß der Reduktion hängt dabei vom Flächenanteil ab, der durch den Schmierstoff geschmiert wird. Rabinowicz forderte zusätzlich, dass der Schmierstoff das Verschleißvolumen eines Systems um einen bestimmten Faktor verringert. Da sich die beiden Annahmen jeweils auf eine Fläche bzw. auf ein Volumen beziehen, können sie mit dem Exponenten $2/3$ ineinander überführt werden und münden in Formel (5.1) [135]. Für selbstgepaartes Titan fand Rabinowicz einen x-Achsenabschnitt bzw. μ_1

von 0,1 [35]. In sehr guter Näherung stimmt dies auch mit den hier gezeigten Ergebnissen überein. Dies ist insofern überraschend, als Rabinowicz zwar auch Titan untersuchte, jedoch hinsichtlich Prüfaufbau und Zielstellung erheblich andere Versuche durchführte. Zunächst sei darauf hingewiesen, dass seine Versuche in einsinniger statt reversierender Gleitreibung durchgeführt wurden. Zudem verwendete er für alle Versuche selbstgepaartes CP Titan und variierte den Schmierstoff; in dieser Arbeit wurden stattdessen die Oberflächenbehandlungen von Ti6Al4V variiert, das Schmiermittel jedoch beibehalten. Umso auffällender ist, dass dennoch eine gute quantitative Übereinstimmung der Zusammenhänge vorliegt. Dies legt nahe, dass die von Rabinowicz getroffenen Annahmen bezüglich der dominierenden Rolle der Adhäsion möglicherweise auch für das in dieser Arbeit untersuchte Tribosystem gelten.

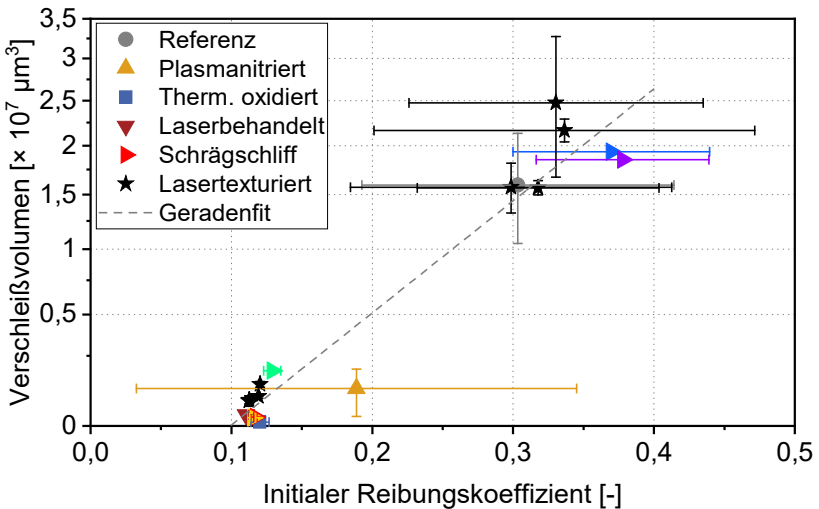


Abbildung 5.1: Verschleißvolumen der Ti6Al4V-Platten aufgetragen über dem durchschnittlichen Reibungskoeffizienten der ersten 5 m Gleitweg

Die in Abbildung 5.1 eingezeichnete Gerade beschreibt in guter Näherung den Zusammenhang zwischen initialem Reibkoeffizient und Verschleißvolumen, mit einem Korrelationskoeffizienten nach Pearson von $r = 0,9720$. Es sei jedoch angemerkt, dass die Daten auch rein linear (in einem linearen Diagramm) gut korrelieren ($r = 0,9638$).

Einzig die Versuche an der plasmanitrierten Probe scheinen nicht in diese Korrelation zu passen und zeigen eine unerwartet hohe initiale Reibung. Zwar lag auch an diesen Proben Materialübertrag von Ti6Al4V auf den Stahlgegenkörper und damit eindeutig adhäsiver Verschleiß vor. Allerdings wurden an den Stahlgegenkörpern nicht nur milde, sondern deutlich sichtbare abrasive Furchen von über $2\ \mu\text{m}$ Tiefe sichtbar (siehe Abbildung 5.2). Es ist daher möglich, dass auch die Furchung des 100Cr6-Zylinders signifikant zur Reibung beigetragen hat, während diese für alle anderen Versuche gering ausgeprägt war (vgl. Abbildung 4.8b und Abbildung 4.9b). Die Annahme, dass die gesamte Reibung auf Adhäsion bzw. Scherung zurückgeht, trifft somit auf die Versuche der plasmanitrierten Probe nur eingeschränkt zu.

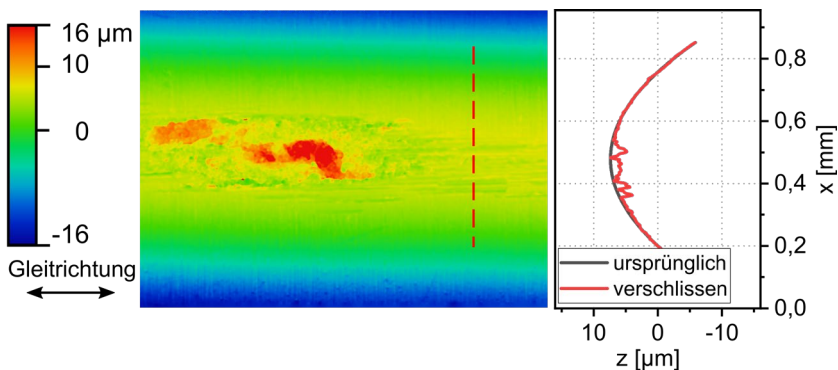


Abbildung 5.2: Konfokalmikroskopische Aufnahme des in Abbildung 4.26d gezeigten 100Cr6-Zylinders, der gegen eine plasmanitrierte Probe gelaufen ist. Im Profil rechts sind die Furchen auf dem Zylinder deutlich zu erkennen.

Die verschiedenen Oberflächenbehandlungen verändern sowohl die Oberfläche selbst als auch die oberflächennahen Materialeigenschaften, was in den jeweiligen Unterkapiteln von Kapitel 4 dargestellt ist. Untersucht wurden die Oberflächentopographie, Mikrostruktur, chemische Zusammensetzung, Härte und elastisches Eindringmodul sowie die tribologischen Eigenschaften. Durch viele der Behandlungen wurde die Adhäsion zwischen Ti6Al4V und 100Cr6 soweit verringert, dass sie für das Verschleißverhalten der Ti6Al4V-Proben nicht mehr ausschlaggebend ist. Es stellt sich daher die Frage, welche der Veränderungen verantwortlich für diesen ausgeprägten Umschlag der tribologischen Eigenschaften ist. Dies soll im Folgenden diskutiert werden.

5.2 Einfluss der Oberflächentopographie

Aufgrund der verschiedenen Oberflächenbehandlungen weisen viele der untersuchten Proben unterschiedliche Rauheiten und Topographien auf. Insbesondere die Topographien der lasertexturierten Oberflächen unterscheiden sich deutlich von den anderen, beispielsweise geschliffenen Proben.

Häufig wird davon ausgegangen, dass Reibung und Verschleiß eines tribologischen Systems eng mit der Oberflächentopographie der beiden in Kontakt stehenden Körper zusammenhängen [7,137,138]. Auf dieser Annahme basiert auch die Grundhypothese der Oberflächentexturierung, dass mittels gezielter Topographieveränderungen Reibung und Verschleiß in günstiger Art und Weise beeinflusst werden können. Dass insbesondere Lasertexturierungen sich vorteilhaft auf tribologische Eigenschaften auswirken können, wurde vielfach in der Literatur gezeigt [139–141].

Verschiedene Mechanismen wurden für die Wirkungsweise von Oberflächentexturen diskutiert [141]. Durch die Wahl der hier verwendeten Versuchsparameter ist es möglich, den Einfluss dieser Mechanismen genauer einzugrenzen.

Häufig wird als tribologischer Wirkmechanismus von geschmierten, oberflächentexturierten Kontakten ein zusätzlicher, durch die Textur induzierter, mikrohydrodynamischer Lift angeführt. Dieser verschiebt den Übergang von Mischreibung und Hydrodynamik zu geringeren Geschwindigkeiten und reduziert somit die Reibung im Mischreibungsgebiet [142,143]. Alle tribologischen Versuche dieser Arbeit wurden im fettgeschmierten Linienkontakt durchgeführt (siehe Kapitel 3.3). Aufgrund der reversierenden Gleitbewegung bei geringer Amplitude von 0,2 mm lagen geringe Gleitgeschwindigkeiten von maximal 13 mm/s vor. Sowohl die Kontaktgeometrie und -kinematik, als auch die Art des verwendeten Schmierstoffs schränken die Möglichkeit eines texturinduzierten, mikrohydrodynamischen Druckaufbaus stark ein; dieser Einfluss wird daher als gering erachtet.

Eine weitere Modellvorstellung besagt, dass Texturen als Schmierstoffreservoir dienen können. Demnach wird Schmiermedium in die Texturen aufgenommen und kann im Falle von Mangelschmierung wieder aus den Texturen hervortreten [144,145]. Dieser Effekt wird oft als sekundärer Schmierungseffekt bezeichnet. Da die tribologischen Kontakte dieser Arbeit vor Beginn des Versuchs übermäßig geschmiert wurden, lag allerdings kein Zustand der Mangelschmierung vor. Dieser Effekt würde zudem eher gegen Ende des Versuchs auftreten, wenn Schmiermittel zuvor aus dem Kontakt verdrängt wurde. Hier liegen jedoch vergleichbare Reibkoeffizienten für alle Versuche vor. Dass die Texturen als Schmierstoffreservoir gewirkt haben könnten, wird somit ebenso als wenig relevant erachtet.

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass Texturen Verschleißpartikel aufnehmen können, die dadurch aus dem tribologischen Kontakt entfernt

werden [64,146]. Besonders im Falle von harten, oxidischen Verschleißpartikeln kann so der weitere Verschleiß sowie der durch Furchung verursachte Reibungsanteil reduziert werden. Tian et al. [64] führten Versuche im Grenzreibungsgebiet an linear texturiertem CP Titan im Kontakt mit AISI 52100 Stahl (entspricht 100Cr6) durch. Sie fanden eine Korrelation der Reibung mit der vorliegenden Kontaktbreite und führten dies auf die verringerte Furchung durch Verschleißpartikel bei geringeren Kontaktbreiten zurück. Auch in anderen Veröffentlichungen mit Bezug zu Titanlegierungen wurde vornehmlich dieser Texturmechanismus angesprochen [97,98]. Der Effekt sollte prinzipiell jedoch auch bei den hier untersuchten, nachbearbeiteten Lasertexturen ohne Schmelzaufwürfe auftreten, da auch Kanäle ohne Schmelzaufwürfe Verschleißpartikel aus dem Kontakt entfernen könnten. Versuche mit Proben, für die die Schmelzaufwürfe entfernt wurden, zeigten hingegen ein hohes Verschleißvolumen, vergleichbar mit dem der untexturierten Referenz (vgl. Abbildung 4.7). Dementsprechend scheint auch die mögliche Verschleißpartikelaufnahme nur geringe Auswirkungen auf die Ergebnisse der Versuche zu haben.

Auch die wenigen Veröffentlichungen, die sich explizit mit laserinduzierten Schmelzaufwürfen auseinandersetzen, führten tribologische Unterschiede im Wesentlichen auf die oben genannten Mechanismen zurück [147–149].

Dass die Topographie keinen maßgeblichen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften des untersuchten Systems darstellt, zeigen neben den diskutierten, offenbar inaktiven Mechanismen, die in Abbildung 4.7 dargestellten Ergebnisse. Darin sind die Verschleißvolumina von Ti6Al4V-Proben mit vergleichbarer Topographie dargestellt. Das erste Vergleichspaar wurde texturiert mit 10 % Packungsdichte; eine Probe in Luft- und eine in Argonatmosphäre. Das zweite Vergleichspaar liegt mit nominell ebener Topographie vor, eine Probe mit 200 % Packungsdichte texturiert und nachträglich geschliffen, die andere Probe als geschliffene,

untexturierte Referenz. Für beide Vergleichspaare liegt trotz jeweils vergleichbarer Topographie ein deutlich unterschiedliches Verschleißvolumen der beiden verglichenen Proben vor. Weiterhin lagen auch an der flächig laserbehandelten Oberfläche ohne Textur nur geringe Verschleißvolumina und keine Anzeichen adhäsiven Verschleißes vor.

Lasertexturierte Proben mit geringen Packungsdichten von $\leq 2,5\%$ zeigten im Gegensatz zu enger texturierten Proben eine geringe Verschleißbeständigkeit und hohe Einlaufreibung, vergleichbar mit dem Verhalten der unbehandelten Referenz. Dies kann auf die begrenzte Festigkeit und (auf mikroskopischer Skala) empfindliche Struktur der Schmelzaufwürfe zurückgeführt werden. Bei zu geringer Packungsdichte stehen nicht genügend Schmelzaufwürfe im Kontakt, um die tribologische Last aufzunehmen. Als Folge kommt es zum Kontakt der 100Cr6-Zylinder mit dem unbehandelten Ti6Al4V und den bekannten Auswirkungen des adhäsiven Verschleißes.

Zusammenfassend erscheint damit der Einfluss, der durch die Lasertexturierung erzeugten Topographie, auf die tribologischen Eigenschaften des Systems gering. Demzufolge wird der Einfluss verschiedener Rauheiten auf nicht-texturierten, näherungsweise zufällig rauen Oberflächen (vgl. Abbildung 4.11) als untergeordnet eingeschätzt und daher im Folgenden nicht weiter diskutiert.

5.3 Einfluss materialchemischer Veränderungen

Die eingesetzten Oberflächenbehandlungen bewirkten auch eine Veränderung der oberflächennahen Materialeigenschaften von Ti6Al4V. Untersucht wurden die Mikrostruktur, chemische Zusammensetzung und die mechanischen Eigenschaften (Härte und elastischer Eindringmodul). Nach Hutchings und Shipway gibt es drei wesentliche, materialspezifische

Faktoren, die die Anfälligkeit von Metallen für adhäsiven Verschleiß beeinflussen [3]:

- die Effektivität von Oberflächengrenzschichten (wie Oxid- und Adsorptionsschichten), Adhäsion zu verhindern,
- das Ausmaß an Vergrößerung der Kontaktfläche (engl.: *junction growth*),
- die Stärke der Adhäsion nach Zusammenbrechen der Oberflächengrenzschichten.

Diese Einflussfaktoren werden im Folgenden der Reihe nach diskutiert. Zunächst soll auf den ersten Faktor, die adhäsionshemmende Wirkung von Oberflächengrenzschichten, eingegangen werden. In Kapitel 2.2.2 wurde bereits dargestellt, dass die native Oxidschicht von Titan keinen Schutz vor tribologischer Beanspruchung bietet [31,44]. Aus den TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.13) geht hervor, dass die Laserbehandlung eine nur unwesentlich dickere Oxidschicht auf der Oberfläche erzeugt hat. Die Probenpräparation der thermisch oxidierten Proben umfasste das Abschleifen der entstandenen Oxidschicht, um die darunterliegende Diffusionszone freizulegen (siehe Kapitel 3.2.2). Einzig an der plasmanitrierten Probe wurde eine deutliche Verbindungsschicht gebildet und war auch Teil der tribologischen Versuche. Jedoch wurden auch an diesen Proben Anzeichen adhäsiven Verschleißes nachgewiesen, womit diese Deckschicht als wenig wirksam in Bezug auf das Verhindern von Adhäsion bezeichnet werden muss. Auf das tribologische Verhalten der plasmanitrierten Proben soll später noch näher eingegangen werden.

Wie viele andere Titanlegierungen wird auch die Legierung Ti6Al4V aufgrund ihrer hohen spezifischen Festigkeit unter anderem in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen orientierten sich an einer potentiellen Anwendung in der Luftfahrt, daher wurde als Schmiermedium das Luftfahrt-Universalfett Aeroshell Grease 33 gewählt. Gemäß Hersteller enthält es Korrosions-

und Verschleißinhibitoren [114], jedoch kein Zinkdialkyldithiophosphat (ZDDP) [150]. Der Einfluss von Schmierstoffadditiven auf das tribologische Verhalten von Ti6Al4V stellt keinen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Generell können Additive das Verhalten tribologischer Systeme jedoch stark beeinflussen [151]. Es stellt sich daher die grundsätzliche Frage, ob die im Schmierstoff enthaltenen Additive auch Auswirkungen auf die hier gezeigten tribologischen Ergebnisse hatten.

Über die Wechselwirkungen von Verschleißschutzadditiven mit Titanoberflächen ist bisher wenig bekannt. Es wird jedoch von einer geringen Wirksamkeit ausgegangen, da viele Schmierstoffadditive wie ZDDP bezüglich ihrer Wirksamkeit speziell auf Eisen- bzw. Stahloberflächen hin entwickelt und optimiert wurden [36,65]. Untersuchungen an mineralölgeschmierten Titankontakten führten zu keiner wesentlichen Verringerung von Reibung und Verschleiß, unabhängig davon, ob EP- und Verschleißschutzadditive im Öl vorhanden waren [25,35]. Offenbar können Schmierstoffadditive die Adhäsion an Titan nicht weit genug verringern um adhäsiven Verschleiß zu verhindern. Damit ist auch die Möglichkeit der weiteren Beeinflussung durch oberflächenwirksame Additive gering. Selbst wenn sich auf Titanoberflächen eine Additivschicht bildet, so würde diese kaum eine tribologische Rolle spielen. Durch die adhäsiv bedingten Materialausbrüche aus der Oberfläche würden chemisch veränderte Schichten schneller entfernt werden, als sie sich neu bilden könnten. Qu et al. fanden jedoch sehr geringe Verschleißraten in reversierenden Reibversuchen an thermisch oxidiertem Ti6Al4V (mit entfernter Oxidschicht). Sie berichteten von der tribologisch induzierten Entstehung einer ZDDP-Additivschicht aufgrund der Schmierung mit volladditiviertem Motorenöl [36], ein Effekt der zuvor noch nicht an Titanlegierungen beobachtet wurde. Nur auf der sauerstoffreichen Diffusionszone, nicht jedoch auf dem Grundmaterial konnte sich eine solche Additivschicht ausbilden. Eventuell ermöglicht also auch die laserinduzierte Anreicherung an Sauerstoff und Stickstoff im Material die Ausbildung einer Additivschicht.

Um mögliche Einflüsse der Schmierstoffadditive zu untersuchen, wurden ausgewählte Versuche mit gleichen Parametern, jedoch einem additiv-freien Schmiermittel, reproduziert. In diesem Fall wurde für die Schmierung ein FVA1 Referenzöl statt des vollformulierten Aeroshell Grease 33 Schmierfetts gewählt. FVA1 stellt ein additiv-freies, mineralisches Basisöl dar [152], mit einer kinematischen Viskosität ($14,9 \text{ mm}^2/\text{s}$ und $3,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $100 \text{ }^\circ\text{C}$) ähnlich der des Grease 33 Grundöls ($14,2 \text{ mm}^2/\text{s}$ und $3,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $100 \text{ }^\circ\text{C}$).

In Abbildung 5.3 sind die Reibungsergebnisse dieser Versuche dargestellt. Es wurden jeweils eine lasertexturierte (10 % Packungsdichte) sowie eine thermisch oxidierte Probe unter Schmierung mit FVA1 und Grease 33 getestet. Zum Vergleich sind die Reibwertverläufe einer mit Grease 33 bzw. FVA1 geschmierten, unbehandelten Referenz abgebildet. Ein erkennbarer Unterschied ergibt sich bei den Reibwertverläufen der unbehandelten Referenz. Während zu Anfang für beide Schmierstoffe ein hoher Reibkoeffizient von bis zu 0,45 vorliegt, unterscheiden sich die beiden bezüglich des finalen Reibwerts. Für die mit Grease 33 geschmierte Paarung liegt ein Reibkoeffizient von 0,12 vor, vergleichbar mit den Reibwerten aller behandelten Paarungen. Jedoch zeigte die mit FVA1 geschmierte Referenz einen etwas höheren finalen Reibwert von 0,15. Es ist zu vermuten, dass neben dem Grundöl des Grease 33 auch dessen Verdicker (Lithiumseife) zur Ausbildung des Schmierfilms beigetragen und dadurch zu einem niedrigerem Reibwert geführt hat.

Deutlich zeigt sich jedoch auch, dass alle oberflächenmodifizierten Proben einen konstanten und vergleichbaren Reibwert von $\mu \approx 0,12$ zu Beginn des Versuchs zeigen. Lediglich die lasertexturierte Probe zeigt ein leichtes initiales Überschwingen des Reibwerts bei FVA1-Schmierung, jedoch nicht vergleichbar mit dem Einlaufverhalten der unbehandelten Referenz. Folglich lag für alle diese Versuche niedrige Reibung und nur geringer Verschleiß vor, unabhängig vom eingesetzten Schmiermedium. Offenbar spielt in diesem Niedrigverschleißregime die Schmierstoffchemie eine

deutlich untergeordnete Rolle. Insbesondere das Vorliegen der Verschleißtieflage unter Schmierung mit FVA1 Basisöl zeigt daher, dass der Einfluss von Schmierstoffadditiven auf den gezeigten Wechsel der Verschleißmechanismen als gering zu bewerten ist.

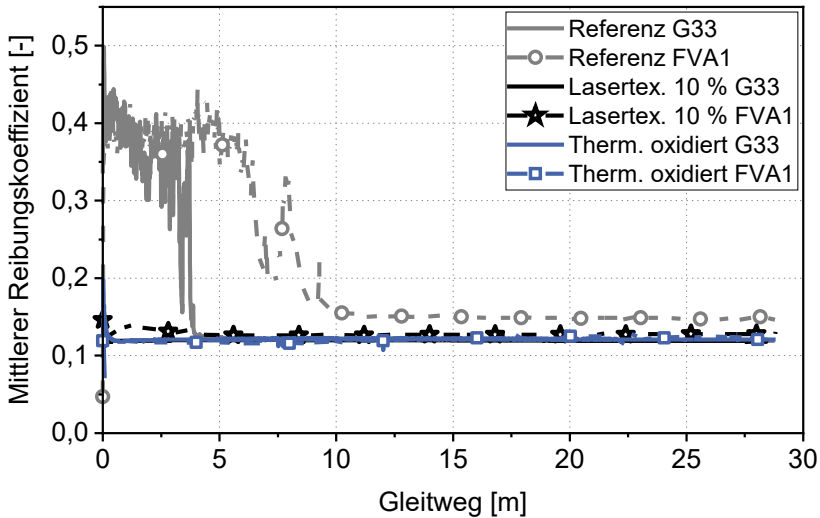


Abbildung 5.3: Mittlere Reibungskoeffizienten auf lasertexturiertem (10 % Packungsdichte) und thermisch oxidiertem Ti6Al4V im Vergleich zur unbehandelten Referenz, jeweils geschmiert mit Aeroshell Grease 33 und FVA1

Der zweite Faktor nach Hutchings und Shipway, das Ausmaß an Vergrößerung der Kontaktfläche, hängt in erster Linie von den oberflächennahen, mechanischen Eigenschaften der kontaktierenden Grund- und Gegenkörper ab. Mechanische Eigenschaften wie die Oberflächenhärte werden daher oft mit der Verschleißbeständigkeit eines Werkstoffs oder dessen tribologischen Eigenschaften allgemein in Zusammenhang gebracht [132]. Insbesondere im Falle von Titanlegierungen wird eine hohe

Härte als wichtig erachtet, da sie plastische Deformation im tribologischen Kontakt minimiert [31,44]. Dies wiederum verringert die reale Kontaktfläche, daher auch das Ausmaß der Adhäsionskräfte und somit adhäsivem Verschleiß (vgl. auch Formel (2.4)) [3,7].

Anhand der Indentationsprüfungen (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.2.1) konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenbehandlung durch den Laser auch mit einer Härtesteigerung einhergeht, sofern die Behandlung (mindestens teilweise) an Luftatmosphäre durchgeführt wird. Ebenso konnte durch die thermochemische Behandlung mittels thermischer Oxidation bzw. Plasmanitrierung eine höhere Härte erreicht werden. Als Überblick ist in Abbildung 5.4 der Zusammenhang von chemischer Zusammensetzung (GDOES-Signalintensität der interstitiell gelösten Elemente) und Härte dargestellt; die direkte Korrelation der Daten ist deutlich sichtbar. Erneut sei darauf hingewiesen, dass anhand der GDOES-Signalintensität eine vergleichende Aussage über entsprechende Elementkonzentrationen zwischen den Proben prinzipiell nur eingeschränkt und zwischen den Elementen nicht möglich ist (siehe Kapitel 3.4). Alle Oberflächenbehandlungen führten zu einer signifikanten Steigerung der Härte. Anhand der Untersuchungen der oberflächennahen Mikrostruktur kann nun auf aktive Verfestigungsmechanismen geschlossen werden.

Für die flächig laserbehandelte Probe wurde gezeigt, dass die umgeschmolzene Zone eine deutliche Härtesteigerung erfuhr, während in der Wärmeeinflusszone keine Steigerung messbar war (vgl. Abbildung 4.12, Abbildung 5.4). Die Wärmeeinflusszone wurde im Laserprozess nicht aufgeschmolzen und nahm daher keinen zusätzlichen Sauerstoff/Stickstoff auf. Gegenüber den anderen thermochemischen Behandlungen war die Haltezeit bei hoher Temperatur gering und es konnte daher keine signifikante Diffusion im Festkörper stattfinden. Für die Schmelzaufwürfe konnten ebenso nur dann höhere Härtewerte gemessen werden, wenn diese unter Luftatmosphäre entstanden waren (Tabelle 4.1). Im Gegensatz zu

Stahl hat die martensitische Umwandlung in Titan nur eine geringe Härtung zur Folge [13,153], die im martensitischen Gefüge der Wärmeeinflusszone bzw. der unter Argon gelaserten Schmelzaufwürfe nicht messbar war. An den laserbehandelten Proben wurde eine erhöhte Konzentration an Stickstoff und Sauerstoff gemessen, was die Möglichkeit mit sich bringt, dass sich im Material oxidische bzw. nitridische Partikel befinden, die zu einer Ausscheidungsverfestigung führen würden. Anhand detaillierter TEM-Untersuchungen wurde jedoch gezeigt, dass keine derartigen Ausscheidungen unterhalb der Oberfläche des laserbehandelten Materials zu finden sind (vgl. Abbildung 4.13). Damit kann die gemessene Härtesteigerung auf Mischkristallverfestigung durch interstitiell gelösten Sauerstoff und Stickstoff zurückgeführt werden. Titan zeigt insbesondere für diese beiden Elemente bereits bei geringen Konzentrationen eine ausgeprägte Mischkristallverfestigung [85,109,110].

Bei der Oberflächenbehandlung mittels thermischer Oxidation entstand eine oxidische Schicht an der Oberfläche, die vor dem Versuch durch Schleifen entfernt wurde (siehe Kapitel 3.2.2). So konnten die tribologischen Eigenschaften der thermisch oxidierten Probe angemessener mit denen der laserbehandelten (nur passivierten) Oberfläche verglichen werden. Im Gefüge unterhalb der Oberfläche konnten darauffolgend keine Oxidpartikel oder Schichten identifiziert werden, was in Übereinstimmung z. B. mit den Untersuchungen von Qu et al. [36] und Dong und Li [43] steht. Wie erwartet ergibt sich mit steigendem Abstand von der Oberfläche ein vergleichbarer, exponentieller Abfall der Härte und des Sauerstoffgehalts (vgl. Abbildung 5.4) sowie die damit verbundene, abnehmende Stabilisierung der α -Phase (vgl. Abbildung 4.14).

Die plasmanitrierte Probe zeigte als einzige eine Verbindungsschicht an der Oberfläche (vgl. Abbildung 4.15). Nach Zchecheva et al. [82] spricht die Tatsache, dass nur eine Schicht erkennbar ist, dafür, dass es sich dabei um eine Ti_2N -Schicht handelt. Sowohl die Schichtdicke von $1,2 \mu m$ als auch deren Härte von $16,4 \text{ GPa}$ stimmen gut mit zuvor berichteten Werten

für Ti_2N überein [82,127,154]. Unterhalb der Verbindungsschicht sind keine Ausscheidungen erkennbar. Die gemessene Härtesteigerung gegenüber dem Grundmaterial ist daher durch Mischkristallverfestigung der Ti6Al4V -Matrix durch interstitiell gelösten Stickstoff zu erklären [109].

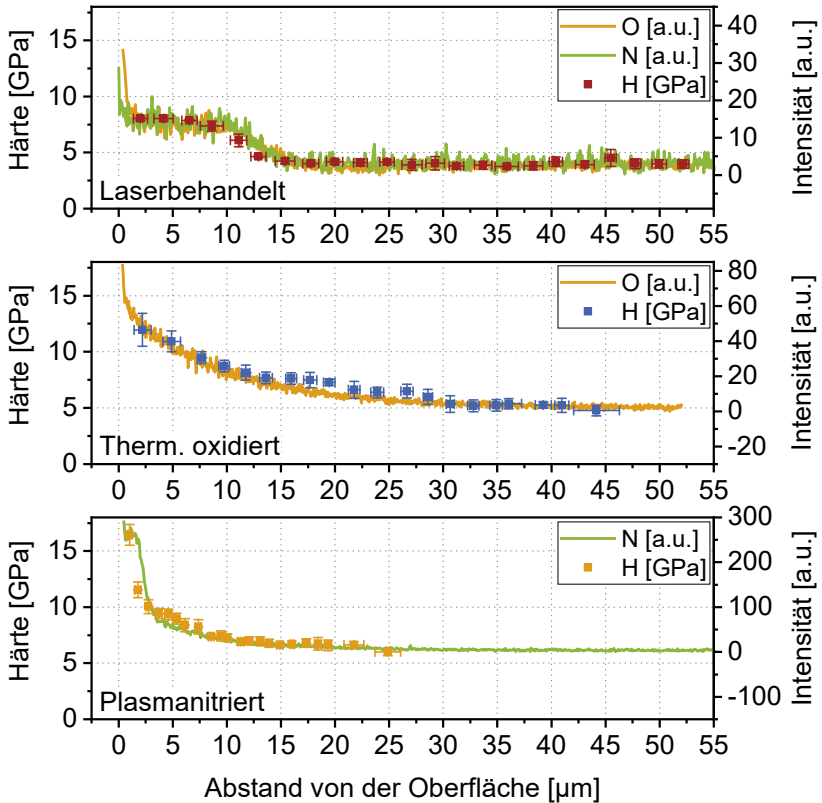


Abbildung 5.4: Zusammenhang der chemischer Zusammensetzung und Härte im oberflächennahen Bereich der flächig behandelten Proben. Daten aus Kapitel 4.2.1.

Lässt man zunächst die plasmanitrierte Probe aufgrund der Bildung der Verbindungsschicht außen vor, zeigt sich eine klare Korrelation von hoher

Härte (verursacht durch Mischkristallverfestigung) und geringem Verschleißvolumen bzw. dem vorherrschenden Verschleißmechanismus. Sowohl die unter Luft gelaserten Texturen, als auch die flächig laserbehandelten sowie die thermisch oxidierten Proben zeigten keinen adhäsiven Verschleiß im Triboversuch. Die beobachteten Verschleißmechanismen hängen stärker mit der Verschleißtiefe zusammen als mit dem Verschleißvolumen, da adhäsiver Verschleiß in den Versuchen mit charakteristischen, bis zu 20 μm tiefen, Ausbrüchen einherging. In Abbildung 5.5 ist daher die maximale Verschleißtiefe logarithmisch über der Härte nahe der Oberfläche aufgetragen. Zunächst ist deutlich die Teilung in zwei Verschleißregime erkennbar. Für fast alle Versuche lag entweder ausgeprägter adhäsiver Verschleiß oder nicht mehr messbarer, abrasiver Verschleiß vor. Auch die plasmanitrierte Probe wies eindeutige Anzeichen von adhäsivem Verschleiß auf. Diese Probe zeigte von allen Oberflächen die höchste Härte (16,4 GPa in der Verbindungsschicht). Ti_2N stellt eine Nitridkeramik dar, die hart und vermutlich auch spröde ist. Mit einer Härte von 11,5 GPa ist die darunterliegende Diffusionszone deutlich weniger hart. Im tribologischen Kontakt können Normal- und Tangentialkräfte daher zur Rissbildung in der Verbindungsschicht führen, wenn sie nicht ausreichend durch das darunterliegende Material gestützt wird [155]. Dies wird gewöhnlich als „Eierschalen-Effekt“ bezeichnet [156]. Material bis aus einer Tiefe von 20 μm wurde aus der Verschleißspur dieser Probe entfernt und damit aus Bereichen die von der Plasmanitrierung unbeeinflusst waren (vgl. Abbildung 5.4). Es ist anzunehmen, dass der Verschleiß nach dem initialen Versagen der Verbindungsschicht und während der Einlaufphase des Versuchs stattfand. Nach der Bildung der Verschleißspur war die Flächenpressung im Kontakt nicht mehr groß genug, um einem weiteren Bruch der Verbindungsschicht zu erzeugen. Geht man jedoch von der initialen Entfernung der Verbindungsschicht aus, so wird zunächst die Diffusionszone darunter freigelegt. Diese weist eine Härte von 11,5 GPa auf, was vergleichbar mit der thermisch oxidierten Probe und härter als die laserbehandelte Probe ist. Es ist daher überraschend, dass die plasmanitrierten Proben trotzdem Merkmale adhäsiven Verschleißes zeigten

und die anderen beiden nicht (vgl. Abbildung 4.25). Möglich wäre auch Verschleiß aufgrund der abrasiven Wirkung von Ti_2N -Bruchstücken, was jedoch nicht den adhäsiven Materialauftrag auf dem Gegenkörper erklärt (vgl. Abbildung 4.26d).

Ferner ist in Abbildung 5.5 deutlich die Zwischenstellung von Versuch 3 auf der schräg geschliffenen Probe zu erkennen. Von allen durchgeführten Versuchen war dies der einzige, der zwar eine messbare Verschleißspur aufwies, der adhäsive Verschleiß aber andererseits nur *mild* ausgeprägt war und nicht zu großflächigen Materialausbrüchen führte (vgl. Abbildung 4.35). Folgt man der Linie der Versuche des Schrägschliffs, wird deutlich, dass der Korridor an Materialeigenschaften für dieses Verschleißregime offenbar sehr eng ist. Auch ist die Härte­differenz der Versuche 3 und 4 - also zwischen starkem und mildem Verschleiß - mit 0,6 GPa gering.

Anhand von Abbildung 5.5 ist keine einfache Korrelation von Härte und maximaler Verschleißtiefe bzw. Verschleißmechanismus erkennbar, da sowohl Oberflächen hoher als auch niedriger Härte zu adhäsivem Verschleiß führten. Der Anteil elastischer Rückfederung und die Verhältnisse H/E und H^3/E^2 sollen genauer als die reine Härte das plastische Verformungsverhalten von Materialien sowie insbesondere auch deren tribologische Eignung beschreiben können [132]. In Abbildung 4.18 sind diese jeweils für alle flächigen Oberflächenbehandlungen dargestellt. Es ergibt sich qualitativ das gleiche Ranking wie für die Härte, in dem die plasmanitrierte Oberfläche jeweils die höchsten Werte aufweist. Daher spiegelt sich auch in diesen abgeleiteten Kennwerten das Verschleißverhalten der untersuchten Proben nicht korrekt wider. Es besteht somit zumindest keine strikte Korrelation zwischen der Härte und dem beobachteten Verschleißverhalten.

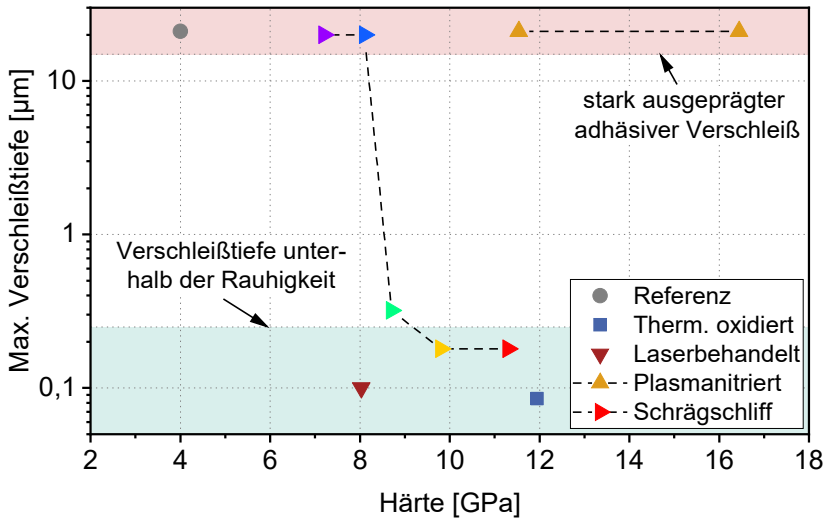


Abbildung 5.5: Logarithmisch aufgetragener Zusammenhang von maximaler Verschleißtiefe in der Verschleißspur und der Härte nahe der Oberfläche für alle flächig behandelten Proben. Bei nicht messbaren Verschleißtiefen wurde $R_a/2$ angenommen. Für die plasmanitrierte Probe ist die Härte der Verbindungsschicht sowie die der darunterliegenden Diffusionszone dargestellt.

In den untersuchten Proben sind mechanische Eigenschaften und Fremdatomkonzentration untrennbar miteinander verbunden, da erhöhter Gehalt von Sauerstoff und Stickstoff zwangsweise zu einer starken Härtesteigerung von Titan bzw. Ti6Al4V führt (vgl. Abbildung 5.4). Zahlreiche Veröffentlichungen untersuchten jedoch auch die tribologischen Eigenschaften von chemisch unverändertem, nanokristallinem Ti6Al4V, welches mittels unterschiedlicher Methoden hergestellt wurde [157]. Aufgrund der geringen Korngröße zeigten diese Proben eine höhere Härte als grobkörniges Ti6Al4V. Die tribologischen Ergebnisse reichen von deutlichen Verbesserungen [158–160] des Reibungskoeffizienten und der Verschleißrate über kaum oder keine messbaren Veränderungen [39,161,162] sogar bis hin zu negativen Effekten der Bearbeitung [163].

Es sei jedoch angemerkt, dass bisher über die Einstellung der Korngröße keine derart hohe Härtesteigerung berichtet wurde, die mit den hier gemessenen vergleichbar ist. Salehikahrizsangi et al. konnten immerhin eine 88 % höhere Härte an nanokristallinem Ti6Al4V messen, wobei jedoch auch eine geringe, durch das Verfahren bedingte Oxidation nicht ausgeschlossen werden konnte. Sie fanden ein 6,5-fach geringeres Verschleißvolumen im ungeschmierten Kontakt mit einer 100Cr6-Kugel [160]. Trotzdem lagen deutliche Anzeichen von Materialübertrag und adhäsivem Verschleiß vor und damit kein Wechsel des zugrundeliegenden Verschleißmechanismus. Auch die anderen Autoren fanden jeweils einen eher kontinuierlichen Übergang in den tribologischen Eigenschaften, was im Gegensatz zum diskreten Verhalten der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse steht.

Auch wenn die mechanischen Eigenschaften keine vollständige Erklärung für die beobachteten Phänomene bieten, wird dennoch davon ausgegangen, dass sie für das tribologische Verhalten der Systeme eine wichtige Rolle spielen. Die Relevanz der wahren Kontaktfläche für die Ausprägung von Adhäsion ist bekannt und es ist daher schlüssig, dass die veränderte Oberflächenhärte ihren Anteil zu den besseren tribologischen Eigenschaften beigetragen hat. Nun ist jedoch zu klären, welche weiteren Materialveränderungen durch die Oberflächenbehandlung induziert wurden und die tribologischen Kontakte beeinflusst haben könnten.

Zuletzt bleibt noch der dritte von Hutchings und Shipway angeführte Einflussfaktor auf adhäsiven Verschleiß, die Stärke der Adhäsion nach Zusammenbrechen schützender Grenzschichten. In Kapitel 2.2.2 wurde bereits eingeführt, dass auch ein Zusammenhang besteht zwischen der elektronischen Struktur von Materialien und deren Adhäsions- und Reibungsverhalten [69–72]. Da Adhäsion als die Bildung von Bindungen verstanden werden kann, hängt diese unter anderem mit der Elektronendichte an der Oberfläche der kontaktierenden Materialien zusammen. Insbesondere für Titan wird davon ausgegangen, dass dessen ungünstige

tribologische Eigenschaften mit der Elektronenstruktur des Titanatoms zusammenhängen [74–78] (vgl. auch Kapitel 2.2.2). Die Valenzelektronen von Titan gelten als relativ delokalisiert [164,165], besonders auch im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen [166]. Dies erklärt die chemische Reaktivität von Titan und kann zu starker Wechselwirkung mit dem Gegenkörper und somit starkem Verschleiß führen.

Bei den chemisch veränderten Oberflächen auf Ti6Al4V handelt es sich (mit Ausnahme der Verbindungsschicht der plasmanitrierten Probe) um Mischkristalle, was durch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen in Kapitel 4.2.1 bestätigt wurde. Neben den bereits in Kapitel 2.2.3 eingeführten Methoden der Nitrierung und der Oxidation wurde in der Literatur unter anderem auch Ionenimplantation eingesetzt, um Interstitutionsatome in Titan einzubringen [167,168]. Um die mit all diesen Methoden erzielten tribologischen Verbesserungen zu erklären, wurde meist ausschließlich die erhöhte Oberflächenhärte angeführt. Zudem wurde für ionenimplantiertes Titan von einer reduzierten chemischen Reaktivität berichtet [167], die ebenso aus einem verbesserten Tribokorrosionsverhalten geschlossen werden kann [169]. Es stellt sich jedoch auch die Frage, welche Auswirkungen diese Interstitutionsatome auf atomarer Ebene auf das Ti6Al4V-Grundmaterial haben. Sargent und Conrad [170] nahmen an, dass die durch Interstitutionsatome eingebrachte Gitterverzerrung nicht alleine für die außergewöhnliche Mischkristallverfestigung von Titan verantwortlich sein kann und schlussfolgerten, dass interstitieller Sauerstoff chemisch an die Titan-Gitteratome gebunden ist. Sie argumentierten unter anderem auch mit einer ungewöhnlich hohen Aktivierungsenergie für die Diffusion von Sauerstoff in Titan [134,170]. Weiterhin wurde eine Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands von Titan mit steigender Sauerstoffkonzentration beobachtet [171,172]. Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigten zudem eine Verschiebung der Titan 2*p*- und 3*p*-Peaks hin zu höheren Bindungsenergien bei höheren Sauerstoffgehalten [171].

Beide Phänomene deuten ebenfalls auf eine Veränderung der elektronischen Struktur hin. Die ausgeprägte Mischkristallverfestigung geht daher, neben der elastischen Gitterverzerrung, auf eine chemische Interaktion von Versetzungskernen mit interstitiellen Fremdatomen zurück [173,174]. Auf atomarer Ebene sind Interstitutionsatome also „kovalent-artig“ an die Gitteratome des Titans gebunden, was mittels Experimenten [173] und anhand von Simulationen [173,175] gezeigt wurde. Folglich wurde auch dargelegt, dass interstitieller Sauerstoff die elektronische Ladungsdichte um die Interstitutionsatome erhöht und dementsprechend um die benachbarten Titan-Gitteratome verringert [176–179].

Bezieht man nun diese Veränderung der elektronischen Struktur des Titans auf einen tribologischen Kontakt, ergibt sich die in Abbildung 5.6 gezeigte Modellvorstellung: Die Lösung von Sauerstoff im Titan-Mischkristall verändert die elektronische Struktur derart, dass die Elektronen des Titans lokalisierter um die interstitiellen Atome vorliegen. Die möglichen Bindungen des Titans werden dadurch zumindest teilweise von umliegenden Sauerstoffatomen gesättigt. Dadurch stehen an der Oberfläche weniger delokalisierte Elektronen zur Verfügung; die Oberfläche wird damit chemisch weniger reaktiv. Es stehen ebenfalls weniger Elektronen zur Verfügung, die mit dem tribologischen Gegenkörper in Wechselwirkung treten könnten. Die Bildung von starken, adhäsiven Bindungen wird dadurch verhindert, was letztlich als das Ausbleiben von adhäsivem Verschleiß erklären könnte. Der umgekehrte Effekt wurde anhand von Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie beobachtet, in denen die Adhäsion von α -Eisen und (Cerium-dotiertem) Wolframkarbid untersucht wurde [180]. Durch die Dotierung wurde in diesem Fall Elektronendichte vom dotierten Wolframkarbid hin zum Kontakt mit den Eisenatomen verschoben. Dies führte folglich zu einer Erhöhung der Adhäsionsarbeit.

Die verfestigende Wirkung von interstitiellem Stickstoff wird bei gleicher Konzentration häufig als etwa doppelt so stark wie die von Sauerstoff angenommen [48,181,182]. Die Auswirkungen der beiden Elemente auf den Elastizitätsmodul sind dagegen ähnlich [48]. Aus den Nanoindentationsmessungen geht hervor, dass die maximale Härte der thermisch oxidierten Probe vergleichbar ist mit der Diffusionszone der plasmanitrierten Probe (vgl. Abbildung 4.16). Hingegen ist die Steigerung des elastischen Eindringmoduls mit 29 % an der thermisch oxidierten Probe knapp doppelt so stark ausgeprägt wie an der plasmanitrierten Probe mit 15 % gegenüber dem Grundmaterial (vgl. Abbildung 4.17). Aus den Messergebnissen für Härte und elastischem Eindringmodul folgt also, dass die Konzentration von Sauerstoff in der thermisch oxidierten Probe etwa doppelt so hoch liegt wie die Konzentration von Stickstoff in der Diffusionszone der plasmanitrierten Probe. Angenommen, dass jedes interstitielle Atom die Elektronen seiner umliegenden Gitteratome bindet, sind mehr ungebundene Elektronen in der Diffusionszone der plasmanitrierten Probe als in der thermisch oxidierten Probe bei gleicher Härte. Trotz der gelösten Stickstoffatome könnten also noch genügend Titanatome mit dem Gegenkörper wechselwirken, was zur Ausbildung adhäsiver Bindungen führt und letztendlich als adhäsiver Verschleiß sichtbar wird.

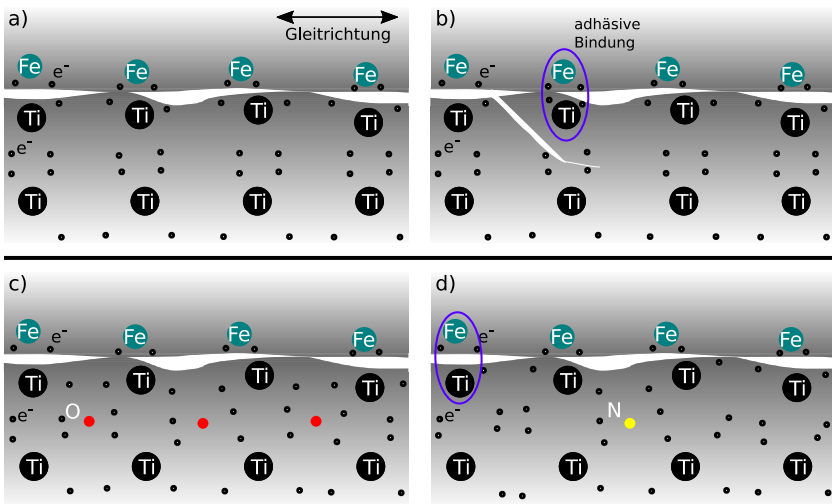


Abbildung 5.6: Modellvorstellung zum Effekt interstitiell gelöster Atome auf das tribologische Verhalten von Titan. Delokalisierte Elektronen des Titans können ungehindert mit dem Gegenkörper interagieren, was zu Adhäsion und adhäsivem Verschleiß führt (a, b). Interstitiell gelöster Sauerstoff verringert die elektronische Ladungsdichte um die Titanatome, sättigt mögliche Bindungen und verhindert somit adhäsiven Verschleiß (c). Nach dem Bruch der Verbindungsschicht der plasmanitrierten Probe wird die Diffusionszone freigelegt, deren Konzentration von Stickstoff geringer ist als die Konzentration von Sauerstoff in der laserbehandelten oder thermisch oxidierten Probe, sind mehr delokalisierte Elektronen verfügbar, um mit dem Gegenkörper zu interagieren (d). Es wurde angenommen, dass das Titanoxid an der Oberfläche im tribologischen Kontakt entfernt wurde [44]; zur Vereinfachung wurde auf die Darstellung des Schmierstoffs verzichtet. [115,120]

Abschließende Bemerkungen

Das beobachtete Verschleißverhalten von Ti6Al4V war geprägt durch einen auffallenden Hochlage-Tieflage-Übergang. Mit Ausnahme eines Versuchs lag entweder ausgeprägter, adhäsiver Verschleiß vor, oder aber ein nicht mehr messbarer (vgl. Abbildung 5.5). Die deutliche Teilung in hohen

und niedrigen Verschleiß wurde in ähnlicher Weise bereits für das Verschleißverhalten von oberflächenbehandeltem Ti6Al4V beobachtet [79]. Dies kann auf den starken Einfluss des adhäsiven Verschleißmechanismus zurückgeführt werden. Entsteht im tribologischen Kontakt eine Haftbrücke zwischen den beiden Körpern, so wird bei adhäsivem Verschleiß ein Teil des weicheren Materials entfernt und auf den Gegenkörper übertragen. Das nun freigelegte Material ist (zunächst) frei von adhäsionshemmenden Oxid- oder Adsorptionsschichten und weist daher ebenfalls eine starke Adhäsionsneigung auf. Im Falle einer gradierten, behandelten Oberfläche ist zudem das darunterliegende Material „weniger behandelt“. Es ist im Allgemeinen also weniger hart und chemisch reaktiver. Somit setzt sich der adhäsive Verschleiß fort; im Extremfall reicht eine einzige Kaltverschweißung zu Beginn des Versuches, um später adhäsiven Verschleiß in starker Ausprägung zu beobachten.

Da der finale Reibwert aller mit Grease 33 geschmierten Versuche vergleichbar zwischen 0,12 und 0,14 lag, findet sich hierfür offensichtlich keine Korrelation zum Verschleißvolumen. Dies könnte weiterhin darauf hindeuten, dass im finalen Zustand der Reibkontakte die Adhäsion eine deutlich weniger bedeutende Rolle spielt als zu Beginn des Versuchs (vgl. Kapitel 5.1). Am verwendeten Tribometer war unter anderem ein induktiver Abstandssensor angebracht, der die Annäherung der Proben während des Versuchs misst. Dies kann als qualitativer Hinweis auf das vorliegende Verschleißregime aufgefasst werden. Stellt man die Signale des Reibkoeffizienten und des Abstandssensors zusammen dar, so zeigt sich, dass während der initialen Reibungshochlage auch eine hohe Verschleißrate vorliegt (siehe Abbildung 5.7). Hingegen liegt während der Phase des niedrigen, konstanten Reibwerts auch eine deutlich niedrigere Verschleißrate vor. Diese Tatsache unterstützt die Vermutung, dass adhäsiver Verschleiß vor allem während der initialen Einlaufphase auftritt und während späterer Versuchsphasen keine dominante Rolle mehr spielt.

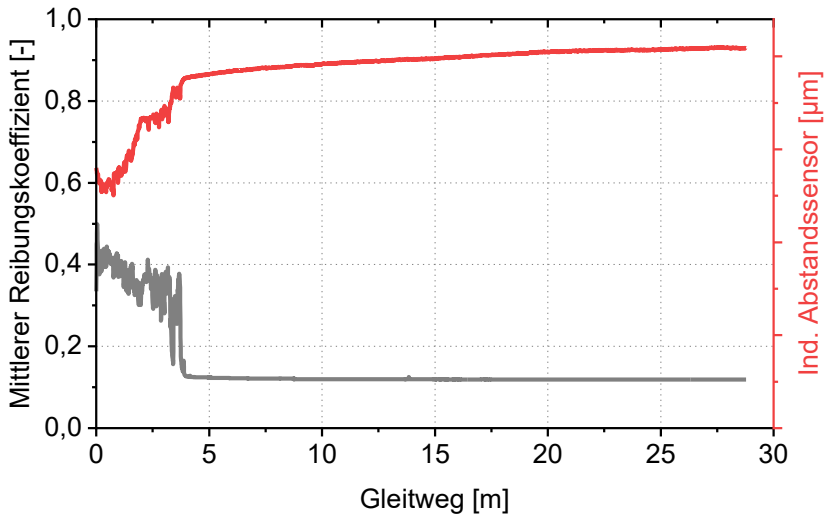


Abbildung 5.7: Zusammenhang von Reibung und qualitativem Verschleißsignal während des Versuchs für eine unbehandelte Referenzprobe. Im Bereich hoher Reibung liegt auch eine hohe Verschleißrate vor.

Das Auftreten des ausgeprägten Einlaufverhalten an manchen Versuchen könnte ebenfalls mit dem Einfluss von Sauerstoff in Zusammenhang gebracht werden. Die Einlaufperiode wäre dann die Zeit, die benötigt wird, bis eine ausreichende Konzentration von Sauerstoff in der Verschleißspur vorliegt. Mittels EDX konnte eine höhere Sauerstoffkonzentration innerhalb der Verschleißspur im Vergleich zum umliegenden Material gemessen werden (Abbildung 5.8).

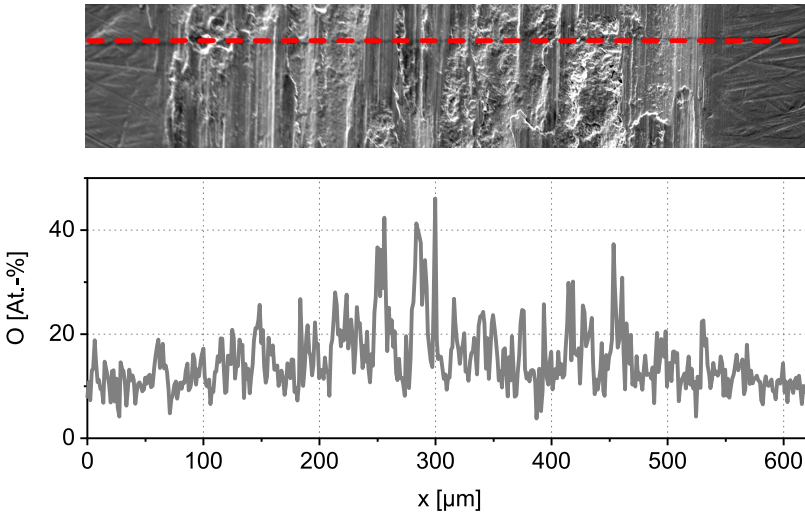


Abbildung 5.8: EDX-Linienmessung der Sauerstoffkonzentration der in Abbildung 4.8a gezeigten Verschleißspur an einer Referenzprobe

Dass der Reibkoeffizient ohne diese Sauerstoffanreicherung in der Verschleißspur kein Absinken zeigt, konnte experimentell nicht gezeigt werden, da die Kontrolle der Umgebungsatmosphäre am Tribometer nicht ausreichend geringe Sauerstoffkonzentrationen zulässt. Es ist dennoch konsistent mit der Beobachtung, dass eine initial hohe Sauerstoffkonzentration im oberflächennahen Material den Einlauf unnötig macht. Wird die Kontaktfläche gezielt durch eine unter Argon durchgeführte Lasertexturierung mit 60 % Packungsdichte verringert, muss auch weniger Sauerstoff in der Verschleißspur gesammelt werden; der zum Einlauf nötige Gleitweg fällt dementsprechend kürzer aus (siehe Abbildung 5.9).

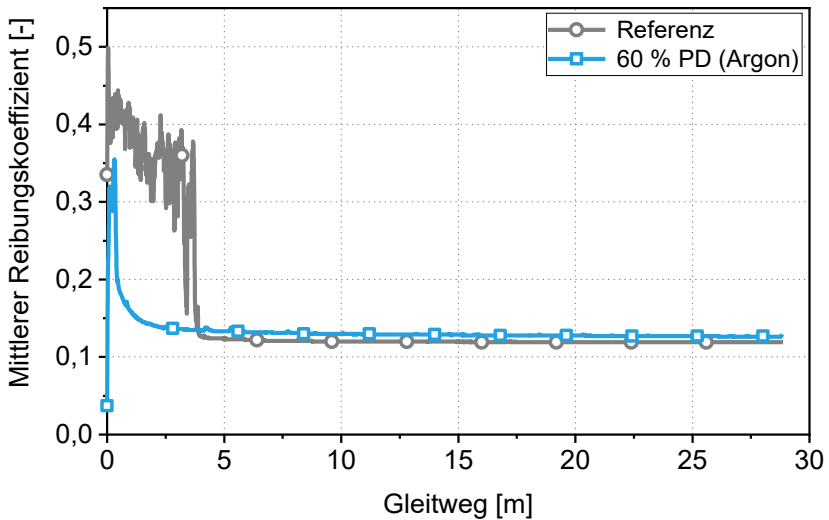


Abbildung 5.9: Verlauf des mittleren Reibkoeffizienten einer mit 60 % Packungsdichte unter Argonatmosphäre lasertexturierten Probe im Vergleich mit der unbehandelten Referenz

Eine zweite Interpretationsmöglichkeit der kürzeren, aber vorhandenen Einlaufphase bezieht sich auf den Laserprozess. Die Kammer, die zur Herstellung der Argonschutzgasatmosphäre benutzt wurde, verfügt nur über einfache Dichtungen. Im Wesentlichen basiert der Schutz vor Oxidation daher auf dem Aufbau eines leichten Überdrucks innerhalb der Kammer. Trotz des Spülens der Kammer mit Argon vor und einem stetigem Argonstrom während der Texturierung kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich geringe Mengen an Sauerstoff und Stickstoff in der Umgebungsatmosphäre befinden. Dabei genügen vermutlich sehr geringe Konzentrationen, wenn man bedenkt, dass Titan auch als typisches Gettermaterial für die Entfernung solcher Gase Anwendung findet [183,184]. Dementsprechend wären auch die unter Argon gelaserten Schmelzaufwürfe etwas sauerstoffreicher als das Grundmaterial. Die Zeit, um eine kritische

Sauerstoffkonzentration in der Verschleißspur zu sammeln, ist entsprechend kürzer. Auch wenn der beobachtete Effekt keine eindeutige Deutung zulässt, münden jedoch beide Möglichkeiten in der Feststellung, dass das beobachtete Einlaufverhalten und der vergleichbare, finale Reibkoeffizient auf die Sauerstoffkonzentration der Verschleißspur zurückzuführen ist. Die dargestellten Oberflächenbehandlungen und die Einlaufphase der tribologischen Versuche führen demnach beide zur Entstehung eines ähnlichen Materials nahe der Oberfläche, welches reich an Interstitutionsatomen ist. Dieses weist daher auch ähnliche tribologische Eigenschaften auf, was am vergleichbaren, finalen Reibkoeffizienten von 0,12 bis 0,14 deutlich wird. Da die Adhäsion in den späten Phasen der Versuche offenbar nur gering ausgeprägt ist, führt dies zu niedriger Reibung, dem Ausbleiben von adhäsivem Verschleiß und daher niedrigen Verschleißraten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Um das ungünstige tribologische Verhalten von Titanlegierungen zu verbessern, wurden in dieser Arbeit verschiedene Oberflächenmodifikationen an Ti6Al4V vorgenommen und deren Auswirkungen auf Reibung und Verschleiß untersucht. Im Zentrum der Untersuchungen stand dabei die Oberflächenmodifikation mittels Laserstrahlung. Zunächst wurden mithilfe eines Nanosekunden-gepulsten Faserlasers parallele Kanäle auf der Ti6Al4V-Oberfläche erzeugt. Später wurde der Laser zur vollflächigen Behandlung der Ti6Al4V-Oberfläche benutzt. Aufgrund des Einsatzes eines Nanosekunden-gepulsten Lasers spielte das Aufschmelzen des Materials eine entscheidende Rolle. Vergleichend wurden thermisch oxidierte sowie plasmanitrierte Proben untersucht. Anhand einer thermisch oxidierten und anschließend schräg angeschliffenen Probe wurde der Einfluss der Materialparameter auf die tribologischen Eigenschaften näher untersucht.

Generell wurden bei den tribologischen Versuchen zwei getrennte Verschleiß- und Reibungsregimes beobachtet. Während das tribologische Verhalten von Titanlegierungen im Allgemeinen durch ausgeprägten adhäsiven Verschleiß bestimmt ist, wurde in vielen Versuchen an oberflächenbehandeltem Ti6Al4V ein Ausbleiben adhäsiven Verschleißes beobachtet. Dadurch konnte das Verschleißvolumen teilweise um mehr als zwei Größenordnungen reduziert werden.

Auf Basis der durchgeführten Versuche konnte der Einfluss der Oberflächentopographie auf das Verhalten dieses Systems als gering identifiziert werden. Als entscheidender Einfluss zeigte sich hingegen die chemische Materialveränderung, die durch die Laserbehandlung oder thermochemische Behandlung in das Material eingebracht wurde. Diese Materialverän-

derung wurde zusätzlich mittels transmittierender und rasternder Elektronenmikroskopie, Nanoindentation und chemischer Analytik untersucht. Das Vorliegen eines sauerstoff- und/oder stickstoffreichen Mischkristalls führte zu einer starken Verfestigung des oberflächennahen Materials im Vergleich zum Grundmaterial. Anhand der Nanoindentationsmessungen konnte jedoch auch gezeigt werden, dass die Härtesteigerung keine vollständige Erklärung für das reduzierte Verschleißvolumen und die unterschiedlichen Verschleißmechanismen bietet. Aus der Literatur ist bekannt, dass interstitiell gelöste Atome „kovalent-artig“ an die Titangitteratome gebunden sind. Überträgt man dieses Phänomen auf den tribologischen Kontakt, ergibt sich eine geringere Adhäsionsneigung des chemisch modifizierten Ti6Al4V aufgrund einer veränderten elektronischen Struktur.

Zwischen den laserbehandelten und thermisch oxidierten Proben konnte in den durchgeführten Versuchen kein signifikanter Unterschied bei den tribologischen Eigenschaften festgestellt werden. Dennoch bietet die Laserbehandlung vom technischen oder industriellen Standpunkt aus einen Vorteil gegenüber der thermischen Oxidation. So könnten an einem Bauteil tribologisch belastete Flächen selektiv behandelt und solche ausgespart werden, die beispielsweise kritisch bezüglich der Ermüdungsbelastung sind. Auch eine Implementierung dieser Oberflächenbehandlung in einen lasergestützten Prozess der additiven Fertigung erscheint möglich.

Es stellt sich auch die Frage, inwiefern die hier diskutierten Mechanismen auch auf andere Werkstoffe übertragbar sind. Während die Anwendbarkeit auf andere Titanlegierungen als wahrscheinlich gilt, ist unklar, ob auch andere Metalle, die zu adhäsivem Verschleiß neigen, wie Aluminium oder rostfreie Stähle, von diesen Mechanismen profitieren könnten.

Aus der Literatur ist bereits lange bekannt, dass Titanwerkstoffe durch konventionelle, kohlenwasserstoffbasierte Schmierstoffe nur unzureichend geschmiert werden können. Unklar ist jedoch nach wie vor, ob

dies Ursache oder Wirkung des dominanten adhäsiven Verschleißmechanismus ist. Hier könnten moderne Simulationsmethoden wie die Dichtefunktionaltheorie möglicherweise Aufschlüsse über die genaue – offenbar ungewöhnliche – Wechselwirkung der Titanoberfläche mit dem Schmierstoff liefern. Auch die relativ neue Schmierstoffklasse der ionischen Flüssigkeiten eröffnet neue Möglichkeiten, einerseits zur Schmierung von Titanlegierungen, aber auch zur grundlegenden Untersuchung der Wechselwirkung von Schmierstoff und Titanoberfläche. Auch die gezielte Entwicklung eines Schmierstoffs für Titanlegierungen, der die oberflächennahe Sauerstoffanreicherung unterstützt, scheint vielversprechend.

Literaturverzeichnis

- [1] H.P. Jost, Tribology - Origin and Future, *Wear* 136 (1990) 1–17.
[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(90\)90068-L](https://doi.org/10.1016/0043-1648(90)90068-L).
- [2] H. Czichos, K.-H. Habig (Hrsg.), Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik, 4. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [3] I.M. Hutchings, P. Shipway, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2017.
- [4] V.L. Popov, Kontaktmechanik und Reibung: Von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik, 3. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [5] F.P. Bowden, D. Tabor, Reibung und Schmierung fester Körper, Springer, Berlin, Heidelberg, 1959.
- [6] B. Bhushan, Introduction to Tribology, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 2013.
- [7] K.-H. Zum Gahr, Microstructure and Wear of Materials, Elsevier, Amsterdam, New York, 1987.
- [8] F.P. Bowden, A.J.W. Moore, D. Tabor, The Ploughing and Adhesion of Sliding Metals, *Journal of Applied Physics* 14 (1943) 80–90.
<https://doi.org/10.1063/1.1714954>.
- [9] F.P. Bowden, D. Tabor, Mechanism of Metallic Friction, *Nature* 150 (1942) 197–199. <https://doi.org/10.1038/150197a0>.
- [10] J.A. Greenwood, H. Minshall, D. Tabor, Hysteresis losses in rolling and sliding friction, *Proc. R. Soc. Lond. A* 259 (1961) 480–507.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0004>.
- [11] J.T. Burwell, Survey of Possible Wear Mechanisms, *Wear* 1 (1957) 119–141. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(57\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0043-1648(57)90005-4).
- [12] K. Sommer, R. Heinz, J. Schöfer, Verschleiß metallischer Werkstoffe: Erscheinungsformen sicher beurteilen, 3. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2018.
- [13] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [14] C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

- [15] I. Milošev, M. Metikoš-Huković, H.-H. Strehblow, Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, *Biomaterials* 21 (2000) 2103–2113. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00145-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00145-9).
- [16] P.A. Mäusli, S.G. Steinemann, J.P. Simpson, Properties of surface oxides on titanium and some titanium alloys, in: *Sixth World Conference on Titanium: Proceedings IV*, Les Editions de Physique, Cedex, Frankreich, 1988, 1759–1764.
- [17] A.D. Hartman, S.J. Gerdemann, J.S. Hansen, Producing Lower-Cost Titanium for Automotive Applications, *JOM* 50 (1998) 16–19. <https://doi.org/10.1007/s11837-998-0408-1>.
- [18] B.E. Hurless, F.H. Froes, Lowering the Cost of Titanium, *The AMPTIAC Quarterly* 6 (2002) 3–9.
- [19] C. Cui, B. Hu, L. Zhao, S. Liu, Titanium alloy production technology, market prospects and industry development, *Materials & Design* 32 (2011) 1684–1691. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.011>.
- [20] M. Long, H.J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, *Biomaterials* 19 (1998) 1621–1639. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4).
- [21] K.G. Budinski, Tribological properties of titanium alloys, *Wear* 151 (1991) 203–217. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90249-T](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90249-T).
- [22] D. Eylon, S.R. Seagle, State of Titanium in the USA - the First 50 Years, *Titanium '99: Science and Technology* (2000) 37–41.
- [23] R.R. Boyer, An overview on the use of titanium in the aerospace industry, *Mater. Sci. Eng.: A* 213 (1996) 103–114. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10233-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1).
- [24] E.S. Machlin, W.R. Yankee, Friction of Clean Metals and Oxides with Special Reference to Titanium, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 576–581. <https://doi.org/10.1063/1.1721691>.
- [25] E. Rabinowicz, E.P. Kingsbury, Lubricants for Titanium, *Metal Progress* 67 (1955) 112–114.
- [26] C.B. Gleason, Hard Coating Titanium, *Wear* 2 (1958) 151–153. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(58\)90440-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(58)90440-X).
- [27] P.D. Miller, J.W. Holladay, Friction and wear properties of titanium, *Wear* 2 (1958) 133–140. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(58\)90428-9](https://doi.org/10.1016/0043-1648(58)90428-9).

- [28] I.S. Kaptyug, V.I. Syshchikov, Effect of alloy content on fractional properties of titanium, *Metal Science and Heat Treatment of Metals* 1 (1959) 27–32. <https://doi.org/10.1007/BF00820271>.
- [29] M.O. Alam, A.S.M.A. Haseeb, Response of Ti–6Al–4V and Ti–24Al–11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel, *Tribol. Int.* 35 (2002) 357–362. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(02\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(02)00015-4).
- [30] H. Dong, Tribological properties of titanium-based alloys, in: H. Dong (Hrsg.), *Surface engineering of light alloys: Aluminum, magnesium and titanium alloys*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, UK, 2010, 58–80.
- [31] H. Dong, T. Bell, Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment, *Wear* 238 (2000) 131–137. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00359-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00359-2).
- [32] M. Fellah, M. Labaiz, O. Assala, L. Dekhil, A. Taleb, H. Rezag, A. Iost, Tribological behavior of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys for Total Hip Prosthesis, *Advances in Tribology 2014* (2014) 1–13. <https://doi.org/10.1155/2014/451387>.
- [33] X.X. Li, Q.Y. Zhang, Y. Zhou, J.Q. Liu, K.M. Chen, S.Q. Wang, Mild and Severe Wear of Titanium Alloys, *Tribol. Lett.* 61 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11249-015-0637-8>.
- [34] U. Wiklund, I.M. Hutchings, Investigation of surface treatments for galling protection of titanium alloys, *Wear* 251 (2001) 1034–1041. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00730-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00730-X).
- [35] E. Rabinowicz, *Boundary Lubrication of Titanium*, 5th World Petroleum Congress, New York, USA (1959) 319–330.
- [36] J. Qu, P.J. Blau, J.Y. Howe, H.M. Meyer III, Oxygen diffusion enables anti-wear boundary film formation on titanium surfaces in zinc-dialkyl-dithiophosphate (ZDDP)-containing lubricants, *Scr. Mater.* 60 (2009) 886–889. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.02.009>.
- [37] J. Qu, P.J. Blau, T.R. Watkins, O.B. Cavin, N.S. Kulkarni, Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces, *Wear* 258 (2005) 1348–1356. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.062>.
- [38] C.T. Wang, N. Gao, M.G. Gee, R.J.K. Wood, T.G. Langdon, Effect of grain size on the micro-tribological behavior of pure titanium processed by high-pressure torsion, *Wear* 280–281 (2012) 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.01.012>.

- [39] A. Amanov, I.-S. Cho, D.-E. Kim, Y.-S. Pyun, Fretting wear and friction reduction of CP titanium and Ti-6Al-4V alloy by ultrasonic nanocrystalline surface modification, *Surface and Coatings Technology* 207 (2012) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.046>.
- [40] B. Basu, J. Sarkar, R. Mishra, Understanding Friction and Wear Mechanisms of High-Purity Titanium against Steel in Liquid Nitrogen Temperature, *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009) 472–480. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9721-0>.
- [41] M.R. Ripoll, R. Simič, J. Brenner, B. Podgornik, Friction and Lifetime of Laser Surface-Textured and MoS₂-Coated Ti6Al4V Under Dry Reciprocating Sliding, *Tribol. Lett.* 51 (2013) 261–271. <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0170-6>.
- [42] T. Hu, L. Hu, Q. Ding, The effect of laser surface texturing on the tribological behavior of Ti-6Al-4V, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J: Eng. Tribology* 226 (2012) 854–863. <https://doi.org/10.1177/1350650112450801>.
- [43] H. Dong, X.Y. Li, Oxygen boost diffusion for the deep-case hardening of titanium alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 280 (2000) 303–310. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00697-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00697-8).
- [44] A. Molinari, G. Straffellini, B. Tesi, T. Bacci, Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy, *Wear* 208 (1997) 105–112. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07454-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07454-6).
- [45] D.H. Buckley, R.L. Johnson, Friction and Wear of Hexagonal Metals and Alloys as Related to Crystal Structure and Lattice Parameters in Vacuum, *A S L E Transactions* 9 (1966) 121–135. <https://doi.org/10.1080/05698196608972128>.
- [46] D.H. Buckley, Friction Characteristics in Vacuum of Single and Polycrystalline Aluminum Oxide in Contact with Themselves and with Various Metals, *A S L E Transactions* 10 (1967) 134–145. <https://doi.org/10.1080/05698196708972173>.
- [47] T.B. Britton, F.P.E. Dunne, A.J. Wilkinson, On the mechanistic basis of deformation at the microscale in hexagonal close-packed metals, *Proc. R. Soc. A* 471 (2015) 20140881. <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0881>.
- [48] H. Conrad, Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium, *Progress in Materials Science* 26 (1981) 123–403. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(81\)90001-3](https://doi.org/10.1016/0079-6425(81)90001-3).

- [49] D.H. Buckley, R.L. Johnson, Friction, wear and adhesion characteristics of titanium-aluminium alloys in vacuum, NASA Technocal Note TN D-3235, 1966.
- [50] M. Long, H.J. Rack, Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion, *Wear* 249 (2001) 157–167.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00517-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00517-8).
- [51] S. Fayeulle, P. Blanchard, L. Vincent, Fretting Behavior of Titanium Alloys, *Tribol. Trans.* 36 (1993) 267–275.
<https://doi.org/10.1080/10402009308983158>.
- [52] K. Farokhzadeh, A. Edrissy, Transition between mild and severe wear in titanium alloys, *Tribol. Int.* 94 (2016) 98–111.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.08.020>.
- [53] C. Ohkubo, I. Shimura, T. Aoki, S. Hanatani, T. Hosoi, M. Hattori, Y. Oda, T. Okabe, Wear resistance of experimental Ti–Cu alloys, *Biomaterials* 24 (2003) 3377–3381. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00157-1).
- [54] R. Bailey, Y. Sun, Unlubricated sliding friction and wear characteristics of thermally oxidized commercially pure titanium, *Wear* 308 (2013) 61–70.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.09.020>.
- [55] C. Sousa, F. Illas, Ionic-covalent transition in titanium oxides, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 13974–13980. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.13974>.
- [56] P. Studt, Boundary lubrication: Adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear, *Tribol. Int.* 22 (1989) 111–119. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(89\)90171-0](https://doi.org/10.1016/0301-679X(89)90171-0).
- [57] Q.Y. Zhang, Y. Zhou, L. Wang, X.H. Cui, S.Q. Wang, Investigation on tribo-layers and their function of a titanium alloy during dry sliding, *Tribol. Int.* 94 (2016) 541–549. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.10.018>.
- [58] Y.S. Mao, L. Wang, K.M. Chen, S.Q. Wang, X.H. Cui, Tribo-layer and its role in dry sliding wear of Ti–6Al–4V alloy, *Wear* 297 (2013) 1032–1039.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.063>.
- [59] D. Kumar, K.B. Deepak, S.M. Muzakkir, M.F. Wani, K.P. Lijesh, Enhancing tribological performance of Ti–6Al–4V by sliding process, *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces* 12 (2018) 137–143.
<https://doi.org/10.1080/17515831.2018.1482676>.
- [60] X.X. Li, Y. Zhou, X.L. Ji, Y.X. Li, S.Q. Wang, Effects of sliding velocity on tribo-oxides and wear behavior of Ti–6Al–4V alloy, *Tribol. Int.* 91 (2015) 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.02.009>.

- [61] S.M. Hsu, Boundary Lubrication of Materials, *MRS Bull.* 16 (1991) 54–58.
<https://doi.org/10.1557/S0883769400055846>.
- [62] R.J. Wilcox, P.W. Whitton, The Rolling of Thin Titanium Strip, *J. Inst. Metals* 88 (1960) 200–204.
- [63] E. Rabinowicz, Frictional Properties of Titanium and Its Alloys, *Metal Progress* 65 (1954) 107–110.
- [64] H. Tian, N. Saka, N.P. Suh, Boundary Lubrication Studies on Undulated Titanium Surfaces, *Tribol. Trans.* 32 (1989) 289–296.
<https://doi.org/10.1080/10402008908981891>.
- [65] H. Li, A.E. Somers, M.W. Rutland, P.C. Howlett, R. Atkin, Combined Nano- and Macrotribology Studies of Titania Lubrication Using the Oil-Ionic Liquid Mixtures, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016) 5005–5012.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01383>.
- [66] R.O. Lee, N. Fatica, Lubrication of Titanium: WADC Technical Report 57-61 Pt. I, 1957.
- [67] E. Rabinowicz, Theoretical Criteria for the Effectiveness of a Lubricant Film, *A S L E Transactions* 1 (1958) 96–100.
<https://doi.org/10.1080/05698195808972319>.
- [68] K.C. Ludema, A review of scuffing and running-in of lubricated surfaces, with asperities and oxides in perspective, *Wear* 100 (1984) 315–331.
[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90019-X).
- [69] H. Czichos, The mechanism of the metallic adhesion bond, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 5 (1972) 1890–1897. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/10/321>.
- [70] B.V. Derjaguin, V.P. Smilga, Electronic Theory of Adhesion, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 4609. <https://doi.org/10.1063/1.1709192>.
- [71] G.S. Upadhyaya, An electron approach to the wear mechanism, *Wear* 80 (1982) 1–6. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(82\)90082-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(82)90082-5).
- [72] L.B. Sargent, On the Fundamental Nature of Metal-Metal Adhesion, *A S L E Transactions* 21 (1978) 285–290.
<https://doi.org/10.1080/05698197808982886>.
- [73] L. Pauling, A resonating-valence-bond theory of metals and intermetallic compounds, *Proc. R. Soc. A* 196 (1949) 343–362.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1949.0032>.

- [74] K. Miyoshi, D.H. Buckley, Adhesion and friction of transition metals in contact with non-metallic hard materials, *Wear* 77 (1982) 253–264. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(82\)90109-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(82)90109-0).
- [75] D.H. Buckley, K. Miyoshi, Friction and wear of ceramics, *Wear* 100 (1984) 333–353. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90020-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90020-6).
- [76] K. Miyoshi, D.H. Buckley, Friction and wear of single-crystal manganese-zinc ferrite, *Wear* 66 (1981) 157–173. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(81\)90111-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(81)90111-3).
- [77] D.H. Buckley, The Metal-to-Metal Interface and Its Effect on Adhesion and Friction, *Invit. Lect.* (1977) 37–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404501-9.50012-2>.
- [78] G.V. Samsonov, A.Y. Artamonov, I.F. Idzon, Interaction between the metal and the abrasive in Coulomb friction, *Metall. Metal. Ceram.* 6 (1967) 913–919. <https://doi.org/10.1007/BF00773855>.
- [79] D.G. Bansal, O.L. Eryilmaz, P.J. Blau, Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti-6Al-4V alloy, *Wear* 271 (2011) 2006–2015. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.021>.
- [80] H. Dong (Hrsg.), *Surface engineering of light alloys: Aluminum, magnesium and titanium alloys*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, UK, 2010.
- [81] H. Dong, A. Bloyce, T. Bell, Slurry abrasion response of surface engineered Ti6Al4VELL, *Tribol. Int.* 32 (1999) 517–526. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(99\)00082-1](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(99)00082-1).
- [82] A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2192–2207. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.115>.
- [83] X. Li, H. Dong, Ceramic conversion treatment of titanium-based materials, in: H. Dong (Hrsg.), *Surface engineering of light alloys: Aluminum, magnesium and titanium alloys*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, UK, 2010, 475–500.
- [84] H.W. Worner, Surface hardening of titanium, *The Australasian Engineer* (1950) 52–55.
- [85] J.-M. Oh, B.-G. Lee, S.-W. Cho, S.-W. Lee, G.-S. Choi, J.-W. Lim, Oxygen Effects on the Mechanical Properties and Lattice Strain of Ti and Ti-6Al-4V, *Met. Mater. Int.* 17 (2011) 733–736. <https://doi.org/10.1007/s12540-011-1006-2>.

- [86] H. Okamoto, O-Ti (Oxygen-Titanium), *J. Phase Equilib. Diffus.* 32 (2011) 473–474. <https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>.
- [87] S. Zabler, Interstitial Oxygen diffusion hardening — A practical route for the surface protection of titanium, *Materials Characterization* 62 (2011) 1205–1213. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.10.012>.
- [88] D. Siva Rama Krishna, Y.L. Brama, Y. Sun, Thick rutile layer on titanium for tribological applications, *Tribol. Int.* 40 (2007) 329–334. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.08.004>.
- [89] H. Dong, A. Bloyce, P.H. Morton, T. Bell, Surface engineering to improve tribological performance of Ti–6Al–4V, *Surface Engineering* 13 (1997) 402–406. <https://doi.org/10.1179/sur.1997.13.5.402>.
- [90] F. Borgioli, E. Galvanetto, F. Iozzelli, G. Pradelli, Improvement of wear resistance of Ti–6Al–4V alloy by means of thermal oxidation, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2159–2162. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.054>.
- [91] L. Cao, J. Liu, Y. Wan, S. Yang, J. Gao, J. Pu, Low-friction carbon-based tribofilm from poly-alpha-olefin oil on thermally oxidized Ti6Al4V, *Surf. Coat. Technol.* 337 (2018) 471–477. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.057>.
- [92] P.-Y. Qi, X.Y. Li, H. Dong, T. Bell, Characterisation of the palladium-modified thermal oxidation-treated titanium, *Mater. Sci. Eng.: A* 326 (2002) 330–342. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01701-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01701-4).
- [93] M.M. Yazdanian, A. Edrisy, A.T. Alpas, Vacuum sliding behaviour of thermally oxidized Ti–6Al–4V alloy, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 1182–1188. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.069>.
- [94] R. Yazdi, H.M. Ghasemi, M. Abedini, C. Wang, A. Neville, Oxygen Diffusion Layer on Ti–6Al–4V Alloy: Scratch and Dry Wear Resistance, *Tribol. Lett.* 67 (2019) 101. <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1214-3>.
- [95] H. Dong, T. Bell, Designer surfaces for titanium components, *Ind Lubrication and Tribology* 50 (1998) 282–289. <https://doi.org/10.1108/00368799810245891>.
- [96] T.N. Baker, Laser surface modification of titanium alloys, in: H. Dong (Hrsg.), *Surface engineering of light alloys: Aluminum, magnesium and titanium alloys*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, UK, 2010, 398–443.

- [97] M.-Z. Wang, J.-J. Kang, W. Yue, Z. Fu, L.-N. Zhu, D.-S. She, C.-B. Wang, Effects of combined treatment of plasma nitriding and laser surface texturing on vacuum tribological behavior of titanium alloy, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 66511. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0a26>.
- [98] D. He, S. Zheng, J. Pu, G. Zhang, L. Hu, Improving tribological properties of titanium alloys by combining laser surface texturing and diamond-like carbon film, *Tribol. Int.* 82 (2015) 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.09.017>.
- [99] Z. Wu, Y. Xing, P. Huang, L. Liu, Tribological properties of dimple-textured titanium alloys under dry sliding contact, *Surface and Coatings Technology* 309 (2017) 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.045>.
- [100] Q. Sun, T. Hu, H. Fan, Y. Zhang, L. Hu, Dry sliding wear behavior of TC11 alloy at 500 °C: Influence of laser surface texturing, *Tribol. Int.* 92 (2015) 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.06.003>.
- [101] J.M.V. Martinez, F.J.B. Pedemonte, M.B. Galvin, J.S. Gomez, M.M. Barcena, Sliding Wear Behavior of UNS R56400 Titanium Alloy Samples Thermally Oxidized by Laser, *Materials* 10 (2017) 830. <https://doi.org/10.3390/ma10070830>.
- [102] N.W. Khun, A.W.Y. Tan, W. Sun, E. Liu, Effects of Nd:YAG Laser Surface Treatment on Tribological Properties of Cold-Sprayed Ti-6Al-4V Coatings Tested against 100Cr6 Steel under Dry Condition, *Tribol. Trans.* 22 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1080/10402004.2018.1563258>.
- [103] L. Chai, H. Wu, Z. Zheng, H. Guan, H. Pan, N. Guo, B. Song, Microstructural characterization and hardness variation of pure Ti surface-treated by pulsed laser, *Journal of Alloys and Compounds* 741 (2018) 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.113>.
- [104] S. Yerramareddy, S. Bahadur, The effect of laser surface treatments on the tribological behavior of Ti-6Al-4V, *Wear* 157 (1992) 245–262. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90065-G](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90065-G).
- [105] A.M. Kamat, S.M. Copley, J.A. Todd, A two-step laser-sustained plasma nitriding process for deep-case hardening of commercially pure titanium, *Surface and Coatings Technology* 313 (2017) 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.033>.

- [106] A.I.P. Nwobu, R.D. Rawlings, D.R.F. West, Nitride formation in titanium based substrates during laser surface melting in nitrogen-argon atmospheres, *Acta Materialia* 47 (1999) 631–643. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00369-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00369-3).
- [107] H.C. Man, M. Bai, F.T. Cheng, Laser diffusion nitriding of Ti–6Al–4V for improving hardness and wear resistance, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 436–441. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.114>.
- [108] A.M. Kamat, A.E. Segall, S.M. Copley, J.A. Todd, Enhancement of CP-titanium wear resistance using a two-step CO₂ laser-sustained plasma nitriding process, *Surface and Coatings Technology* 325 (2017) 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.030>.
- [109] W.L. Finlay, J.A. Snyder, Effects of Three Interstitial Solutes (Nitrogen, Oxygen, and Carbon) on the Mechanical Properties of High-purity, Alpha Titanium, *JOM* 2 (1950) 277–286. <https://doi.org/10.1007/BF03399001>.
- [110] R.I. Jaffee, H.R. Ogden, D.J. Maykuth, Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen, and Nitrogen, *JOM* 2 (1950) 1261–1266.
- [111] T.L. Perry, D. Werschmoeller, X. Li, F.E. Pfefferkorn, N.A. Duffie, Pulsed laser polishing of micro-milled Ti6Al4V samples, *Journal of Manufacturing Processes* 11 (2009) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2009.10.001>.
- [112] A. Ossowska, A. Zieliński, M. Buczek, Properties of Surface Layers of Titanium Alloy Ti6Al4V After Laser Melting Processes, *Advances in Materials Sciences* 10 (2010) 63–68. <https://doi.org/10.2478/v10077-010-0018-9>.
- [113] M.J. Donachie, *Titanium: A technical guide*, 2. Aufl., ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [114] Shell Aviation, *The Aeroshell Book*, 19. Aufl., 2012. <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aeroshell/knowledge-centre/the-aeroshell-book.html> (Zuletzt geprüft am 30.10.2019).
- [115] D. Kümmel, D. Linsler, R. Schneider, J. Schneider, Surface engineering of a titanium alloy for tribological applications by nanosecond-pulsed laser, *Tribol. Int.* (angenommen).
- [116] K.C. Phillips, H.H. Gandhi, E. Mazur, S.K. Sundaram, Ultrafast laser processing of materials: A review, *Adv. Opt. Photon.* 7 (2015) 684. <https://doi.org/10.1364/AOP.7.000684>.

- [117] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Open Physics* 10 (2012). <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.
- [118] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>.
- [119] D. Klemm, Analyse dünner Schichten mit der optischen Glimmentladungsspektroskopie. Dissertation, Dresden, 2008.
- [120] D. Kümmel, M. Hamann-Schroer, H. Hetzner, J. Schneider, Tribological behavior of nanosecond-laser surface textured Ti6Al4V, *Wear* 422-423 (2019) 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.079>.
- [121] J.W. Elmer, T.A. Palmer, S.S. Babu, E.D. Specht, In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti–6Al–4V, *Mater. Sci. Eng.: A* 391 (2005) 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.084>.
- [122] T. Ahmed, H.J. Rack, Phase transformations during cooling in α + β titanium alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 243 (1998) 206–211. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00802-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00802-2).
- [123] S.K. Sundaram, E. Mazur, Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses, *Nat. Mater.* 1 (2002) 217. <https://doi.org/10.1038/nmat767>.
- [124] M. Yan, W. Xu, M.S. Dargusch, H.P. Tang, M. Brandt, M. Qian, Review of effect of oxygen on room temperature ductility of titanium and titanium alloys, *Powder Metall.* 57 (2014) 251–257. <https://doi.org/10.1179/1743290114Y.0000000108>.
- [125] H. Okamoto, N-Ti (Nitrogen-Titanium), *J. Phase Equilib. Diffus.* 34 (2013) 151–152. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0153-6>.
- [126] S.K. Nayar, K. Ikeuchi, T. Kanade, Surface Reflection: Physical and Geometrical Perspectives, *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell.* 13 (1991) 611–634. <https://doi.org/10.1109/34.85654>.
- [127] S.R. Hosseini, A. Ahmadi, Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti 6Al 4V alloy, *Vacuum* 87 (2013) 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.06.008>.

- [128] S. Farè, N. Lecis, M. Vedani, A. Silipigni, P. Favoino, Properties of nitrided layers formed during plasma nitriding of commercially pure Ti and Ti-6Al-4V alloy, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2287–2292. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.006>.
- [129] H.H. Ding, V. Fridrici, G. Guillonneau, S. Sao-Joao, J. Geringer, J. Fontaine, P. Kapsa, Investigation on mechanical properties of tribofilm formed on Ti-6Al-4V surface sliding against a DLC coating by nano-indentation and micro-pillar compression techniques, *Wear* 432-433 (2019) 202954. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.202954>.
- [130] I. Sen, S. Roy, M.F.-X. Wagner, Indentation Response and Structure-Property Correlation in a Bimodal Ti-6Al-4V Alloy, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017) 1700298. <https://doi.org/10.1002/adem.201700298>.
- [131] W.H. Graft, W. Rostoker, The Measurement of Elastic Modulus of Titanium Alloys, in: *Symposium on Titanium*, ASTM International, West Conshohocken, Pa., 1957, 130-144.
- [132] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear* 246 (2000) 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9).
- [133] L. Scotti, A. Mottura, Interstitial diffusion of O, N, and C in α -Ti from first-principles: Analytical model and kinetic Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 84701. <https://doi.org/10.1063/1.4942030>.
- [134] H. Nakajima, M. Koiwa, Diffusion in Titanium, *ISIJ Int.* 31 (1991) 757–766. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.31.757>.
- [135] E. Rabinowicz, The Relation between Friction and Wear for Boundary-Lubricated Surfaces, *Proc. Phys. Soc. B* 68 (1955) 603–608. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/68/9/304>.
- [136] F.P. Bowden, J.N. Gregory, D. Tabor, Lubrication of Metal Surfaces by Fatty Acids, *Nature* 156 (1945) 97–101. <https://doi.org/10.1038/156097a0>.
- [137] K.H. Zum Gahr, Tribologie: Reibung - Verschleiss - Schmierung, *Naturwissenschaften* 72 (1985) 260–267. <https://doi.org/10.1007/BF00448687>.

- [138] P. Stoyanov, P. Stemmer, T.T. Järvi, R. Merz, P.A. Romero, M. Scherge, M. Kopnarski, M. Moseler, A. Fischer, M. Dienwiebel, Friction and Wear Mechanisms of Tungsten-Carbon Systems: A Comparison of Dry and Lubricated Conditions, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 6123–6135. <https://doi.org/10.1021/am4010094>.
- [139] D. Braun, C. Greiner, J. Schneider, P. Gumbsch, Efficiency of laser surface texturing in the reduction of friction under mixed lubrication, *Tribol. Int.* 77 (2014) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.04.012>.
- [140] S.M. Hsu, Y. Jing, D. Hua, H. Zhang, Friction reduction using discrete surface textures: Principle and design, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 335307. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/33/335307>.
- [141] C. Gachot, A. Rosenkranz, S.M. Hsu, H.L. Costa, A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement, *Wear* 372–373 (2017) 21–41. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.11.020>.
- [142] A. Ramesh, W. Akram, S.P. Mishra, A.H. Cannon, A.A. Polycarpou, W.P. King, Friction characteristics of microtextured surfaces under mixed and hydrodynamic lubrication, *Tribol. Int.* 57 (2013) 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.07.020>.
- [143] A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, I. Etsion, The effect of laser surface texturing on transitions in lubrication regimes during unidirectional sliding contact, *Tribol. Int.* 38 (2005) 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.08.004>.
- [144] X. Lu, M.M. Khonsari, An Experimental Investigation of Dimple Effect on the Stribeck Curve of Journal Bearings, *Tribol. Lett.* 27 (2007) 169–176. <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9217-x>.
- [145] Y. Uehara, M. Wakuda, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, S. Sakaguchi, Tribological properties of dimpled silicon nitride under oil lubrication, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 369–373. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00220-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00220-6).
- [146] M. Varenberg, G. Halperin, I. Etsion, Different aspects of the role of wear debris in fretting wear, *Wear* 252 (2002) 902–910. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00044-3).
- [147] S.P. Mishra, A.A. Polycarpou, Tribological studies of unpolished laser surface textures under starved lubrication conditions for use in air-conditioning and refrigeration compressors, *Tribol. Int.* 44 (2011) 1890–1901. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.08.005>.

- [148] A. Amanov, R. Tsuboi, H. Oe, S. Sasaki, The influence of bulges produced by laser surface texturing on the sliding friction and wear behavior, *Tribol. Int.* 60 (2013) 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.018>.
- [149] C. Greiner, M. Schäfer, Bio-inspired scale-like surface textures and their tribological properties, *Bioinspir. Biomim.* 10 (2015) 44001. <https://doi.org/10.1088/1748-3190/10/4/044001>.
- [150] Aeroshell Grease 33 Sicherheitsdatenblatt, 2015.
- [151] A.J. Gellman, N.D. Spencer, Surface chemistry in tribology, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J: Eng. Tribology* 216 (2002) 443–461. <https://doi.org/10.1243/135065002762355352>.
- [152] M. Schilling, R. Ege, Referenzöle für Wälz- und Gleitlager-, Zahnrad- und Kupplungsversuche: Datensammlung für Mineralöle, in: *Forschungsheft Forschungsvereinigung Antriebstechnik eV.* 180, 1985, 1–85.
- [153] R. Dąbrowski, The kinetics of phase transformations during continuous cooling of the Ti6Al4V alloy from the single-phase β range, *Arch. Metall. Mater.* 56 (2011) 703–707. <https://doi.org/10.2478/v10172-011-0077-x>.
- [154] A. Bloyce, P.H. Morton, T. Bell, Surface Engineering of Titanium and Titanium Alloys, in: C.M. Cotell, J.A. Sprague, F.A. Smidt (Hrsg.), *Surface Engineering*, ASM International, 1994, 835–851.
- [155] H. Dong, A. Bloyce, T. Bell, Design and the performance of a new titanium duplex surface engineering system, in: J.K. Gregory, H.J. Rack, D. Eylon (Hrsg.), *Surface performance of titanium*, Minerals Metals & Materials Society, Warrendale, Pa., 1996, 23–31.
- [156] O. Kessler, F. Hoffmann, P. Mayr, The Role of CVD Parameters in Producing the “Eggshell” Effect During the Coating of Steel, *Chem. Vap. Deposition* 6 (2000) 253–259. [https://doi.org/10.1002/1521-3862\(200010\)6:5<253::AID-CVDE253>3.0.CO%3B2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3862(200010)6:5<253::AID-CVDE253>3.0.CO%3B2-5).
- [157] H. Garbacz, M. Motyka, *Tribology*, in: H. Garbacz (Hrsg.), *Nanocrystalline Titanium*, Elsevier, San Diego, 2019, 193–208.
- [158] S. Alikhani Chamgordani, R. Miresmaeili, M. Aliofkhazraei, Improvement in tribological behavior of commercial pure titanium (CP-Ti) by surface mechanical attrition treatment (SMAT), *Tribol. Int.* 119 (2018) 744–752. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.11.044>.

- [159] F. Shahriyari, R. Taghiabadi, A. Razaghian, M. Mahmoudi, Effect of friction hardening on the surface mechanical properties and tribological behavior of biocompatible Ti-6Al-4V alloy, *Journal of Manufacturing Processes* 31 (2018) 776–786. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.12.016>.
- [160] P. Salehikahrizangi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, M.H. Abbasi, Investigation of the effects of grain size and nano-sized reinforcements on tribological properties of Ti6Al4V alloy, *Wear* 305 (2013) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.05.008>.
- [161] J.E. Mogonye, T.W. Scharf, Tribological properties and mechanisms of self-mated ultrafine-grained titanium, *Wear* 376-377 (2017) 931–939. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.10.016>.
- [162] G. Purcek, O. Saray, O. Kul, I. Karaman, G.G. Yapici, M. Haouaoui, H.J. Maier, Mechanical and wear properties of ultrafine-grained pure Ti produced by multi-pass equal-channel angular extrusion, *Materials Science and Engineering: A* 517 (2009) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.03.054>.
- [163] H. Garbacz, M. Grądzka-Dahlke, K.J. Kurzydłowski, The tribological properties of nano-titanium obtained by hydrostatic extrusion, *Wear* 263 (2007) 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.11.047>.
- [164] B. Wang, S. Yin, G. Wang, J. Zhao, Structures and electronic properties of ultrathin titanium nanowires, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) L403–L408. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/20/102>.
- [165] H. Wu, S.R. Desai, L.-S. Wang, Electronic Structure of Small Titanium Clusters: Emergence and Evolution of the 3d Band, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.212>.
- [166] S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R.E. Silverans, P. Lievens, Element- and size-dependent electron delocalization in AuNX⁺ clusters (X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 33401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.033401>.
- [167] J.I. Oñate, F. Alonso, A. García, Improvement of tribological properties by ion implantation, *Thin Solid Films* 317 (1998) 471–476. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00564-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00564-6).
- [168] M. Ikeyama, S. Nakao, H. Morikawa, Y. Yokogawa, L.S. Wielunski, R.A. Clissold, T. Bell, Increase of surface hardness induced by O, Ca or P ion implantation into titanium, *Surf. Coat. Technol.* 128-129 (2000) 400–403. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00617-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00617-4).

- [169] R.A. Buchanan, E.D. Rigney, J.M. Williams, Ion implantation of surgical Ti-6Al-4V for improved resistance to wear-accelerated corrosion, *J. Biomed. Mater. Res.* 21 (1987) 355–366. <https://doi.org/10.1002/jbm.820210308>.
- [170] G.A. Sargent, H. Conrad, On the strengthening of titanium by oxygen, *Scr. Metall.* 6 (1972) 1099–1101. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(72\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0036-9748(72)90196-2).
- [171] T. Arai, M. Hirabayashi, X-Ray Photoemission Spectrum, Electrical Resistivity and Magnetic Susceptibility of Titanium-Oxygen Interstitial Alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.* 41 (1976) 1239–1246. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.41.1239>.
- [172] R.J. Wasilewski, Electrical Resistivity of Titanium-Oxygen Alloys, *Trans. AIME* 224 (1962) 8-12.
- [173] Q. Yu, L. Qi, T. Tsuru, R. Traylor, D. Rugg, J.W. Morris, M. Asta, D.C. Chrzan, A.M. Minor, Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium, *Science* 347 (2015) 635–639. <https://doi.org/10.1126/science.1260485>.
- [174] W.R. Tyson, Solution hardening of titanium by oxygen, *Scr. Metall.* 3 (1969) 917–921. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(69\)90241-5](https://doi.org/10.1016/0036-9748(69)90241-5).
- [175] P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz, K.J. Kurzydowski, Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti—First principles calculations, *Mater. Sci. Eng.: A* 590 (2014) 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.10.004>.
- [176] Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang, Influence of interstitial elements on the bulk modulus and theoretical strength of α -titanium: A first-principles study, *Philos. Mag. A* 82 (2002) 1345–1359. <https://doi.org/10.1080/01418610208235676>.
- [177] M.A. Bhatia, X. Zhang, M. Azarnoush, G. Lu, K.N. Solanki, Effects of oxygen on prismatic faults in α -Ti: A combined quantum mechanics/molecular mechanics study, *Scr. Mater.* 98 (2015) 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.11.008>.
- [178] P. Garg, M.A. Bhatia, K.N. Solanki, Uncovering the influence of metallic and non-metallic impurities on the ideal shear strength and ductility of Ti: An ab-initio study, *Journal of Alloys and Compounds* 788 (2019) 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.231>.

- [179] S.K. Nayak, C.J. Hung, V. Sharma, S.P. Alpay, A.M. Dongare, W.J. Brindley, R.J. Hebert, Insight into point defects and impurities in titanium from first principles, *npj Comput Mater* 4 (2018) 459.
<https://doi.org/10.1038/s41524-018-0068-9>.
- [180] G. Yang, Y. Liu, Z. Hang, N. Xi, H. Fu, H. Chen, Adhesion at Cerium Doped Metal-Ceramic α -Fe/WC Interface: A First-Principles Calculation, *J Rare Earth* 37 (2019) 773–780. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.11.009>.
- [181] R.I. Jaffee, I.E. Campbell, The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium, *JOM* 1 (1949) 646–654.
<https://doi.org/10.1007/BF03398910>.
- [182] M. Šob, J. Kratochvíl, F. Kroupa, Theory of strengthening of alpha titanium by interstitial solutes, *Czech J Phys* 25 (1975) 872–890.
<https://doi.org/10.1007/BF01589305>.
- [183] U. Zwicker, *Titan und Titanlegierungen*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1974.
- [184] K. Jousten (Hrsg.), *Handbuch Vakuumtechnik*, 12. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2018.