

***Entwicklung eines Cr⁶⁺-freien
Titanaktivierungsverfahrens zur elektrochemischen
Beschichtung***

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieurin
Helena Catalan Asenjo

aus Barcelona (Spanien)

Gutachter: Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Ay

Gutachter: Herr Prof. Dr.-Ing. Spyra

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2007

Diese Arbeit wurde bei der **MTU Aero Engines** in München durchgeführt.

Die Verwirklichung der vorliegenden Arbeit wäre ohne die Beiträge vieler Menschen schwer gewesen, die fachliche, praktische und/oder persönliche Unterstützung eingebracht haben. So sollen diese Menschen nicht unerwähnt bleiben.

Zuerst möchte ich meinen Dank an meine Betreuer richten. Herrn Prof. Peter Ay danke ich für die wissenschaftliche Begleitung, sowie die Diskussionen und Anregungen. Herrn Dr. Matthias Schmidt bin ich dankbar für die enthusiastische Begleitung meiner Arbeit während seiner Zeit bei der MTU Aero Engines und für die nach dieser Zeit weitere, hingebungsvolle Unterstützung. Besonders motivierend waren die mit ihm teilweise sehr emotional geführten Diskussionen.

Für die Beihilfe bei der schriftlichen Ausdruckweise in der deutschen Sprache, sowie für die Korrektur von Schreibfehler und grammatikalischen Konstruktionen der gesamten Arbeit bin ich Herrn Philipp Thümmeler besonders dankbar.

Weiterhin danke ich den Kollegen der MTU Aero Engines, die mit ihrer Arbeit solche Auswertungsprüfungen wie Haftfestigkeitstests, metallografische Untersuchungen oder chemische Analysen ermöglicht haben. Die umfangreichen erbrachten Leistungen zur Bewältigung dieser Aufgaben und die freundschaftliche Zusammenarbeit sind besonders lobenswert. An dieser Stelle möchte ich die Studenten Jesús Val, Michael Scheid und Alexander Maier erwähnen, die wertvolle, unerlässliche Beiträge für diese Arbeit leisteten. Dank gebührt auch allen Kollegen der Abteilung TEFC für die fachliche und praktische Unterstützung.

Außerdem möchte ich mich bei Frau Dr. Renate Freudenberger und Herrn Ulrich Heuberger für die kollegiale Zusammenarbeit im Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (*fem*) in Schwäbisch Gmünd bedanken. Auch möchte ich meinen Dank den Mitarbeitern von Herbert Schmidt Oberflächentechnik GmbH & Co. KG (*HSO*) Herrn Dr. Martin Silomon und Herrn Andreas Lorenz richten, von denen ich eine engagierte Unterstützung bei der Durchführung von Voruntersuchungen bekommen habe.

Die Mitarbeiter des Lehrstuhls Aufbereitungstechnik der Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik von der BTU in Cottbus dürfen ebenso nicht vergessen werden. Mein Dank gilt in besonderer Weise Frau Grit Gericke für die Unterstützung in organisatorischen Fragen, sowie Frau Dr. Wiktoria Walaszek und Herrn Dr. Christian Stollberg für ihre Hinweise und die wissenschaftlichen Diskussionen.

Zum Schluss danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die mir die moralische Kraft für die Durchführung der Promotion gegeben haben. Meinem Freund Cäsar, der mich bei allen Phasen der Promotion unterstützt hat, danke ich besonders.

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AMS	Aerospace Material Specification
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsche Industrie Norm
EDX	Energy Disperse X-Ray (Energiedispersive Röntgenanalyse)
EN ISO	Europa Norm, übernommen von der International Organization for Standardization (ISO)
HSO	Herbert und Schmidt Oberflächentechnik GmbH & Co. KG
IMI834	Titanlegierung Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,5Mo-0,35Si-0,06C (s. Anhang A4)
ISO	International Organization for Standardization
LCF	Low Cycle Fatigue (Niedriglastwechselermüdungstest)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Ti64	Titanlegierung Ti-6Al-4V (s. Anhang A4)
Ti6242	Titanlegierung Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (s. Anhang A4)
Vers.-Nr.	Versuchsnummer
WL	Werkstoff-Leistungsblätter der Normstelle Luftfahrt des Deutschen Instituts für Normung

Symbole

a	Aktivität des betreffenden Redoxpartners	
A	Frequenzfaktor	
A_K	Reaktionsfläche der Kristalle	[dm ²]
A_R	Fläche der abgescherten Schicht beim Ring-Scher-Test	[mm ²]
b	Mittelwert des Abstandes zwischen Rauigkeitsmaxima	
b_A	Breite des beim Abziehtest abgezogenen Streifens	[mm]
$c_{Al^{3+}}$	Konzentration der Aluminiumionen in der Lösung	[mol/l]
c_{F^-}	Konzentration der Fluoridionen in der Lösung	[mol/l]
c_{H^+}	Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung	[mol/l]
c_{HF}	Flusssäurekonzentration in der Lösung	[mol/l]
c_{HNO_3}	Salpetersäurekonzentration in der Lösung	[mol/l]
c_K	Konzentration von Kryolith auf der Metalloberfläche (bzw. flächenspezifisches Kristallgewicht)	[g/dm ²]

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

C_{Na^+}	Konzentration der Natriumionen in der Lösung	[mol/l]
$C_{(\text{Na}^+ + \text{F}^-)}$	Konzentration der Natrium- und Fluoridionen in der Lösung	[mol/l]
$C_{\text{NO}_3^-}$	Konzentration der Nitrationen in der Lösung	[mol/l]
C_S	Konzentration der Schwefelsäurelösung	[W%]
C_{Ti}	Konzentration des Titans (als Reaktand: $c_{\text{Ti}} = 1$)	[mol/l]
C_o	flächenspezifisches Kristallgewicht, das beim Aktivbeizen in der betroffenen Aktivbeizlösung tendenziell erreicht wird	[g/dm ²]
dx	Laterale Auflösung der Rauigkeitsmessung	[mm, μm]
e	Elektron	
E	Potentialdifferenz	[V]
E'	Auflösungs- oder Korrosionspotential	[V]
E^0	Standardpotential	[V]
E_a	Aktivierungsenergie	[J/mol]
$E_{\text{H}^+ / \text{H}}$	Gleichgewichtspotential der Redoxreaktion des Wasserstoffs	[V]
$E_{\text{Me}^+ / \text{Me}}$	Gleichgewichtspotential der Redoxreaktion des Metalls	[V]
$E_{\text{Ox/Red}}$	Einzelpotential, Gleichgewichtspotential der elektrochemischen Halbreaktion	[V]
f	Aktivitätskoeffizient	
F	Faraday-Konstante ($F = 96490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
F_A	Abzugkraft	[N]
F_A'	Abzugkraft bei einer Schichtdicke $s_2 = (40 \pm 4) \mu\text{m}$	[N]
F_R	Scherkraft	[N]
\bar{h}	Mittelwert aller gemessenen Höhenwerte h_i bei der Rauigkeitsermittlung	[μm]
Haftfestigkeit _A	Durch den Abziehtest ermittelte Haftfestigkeit	[N/mm]
Haftfestigkeit _R	Durch den Ring-Scher-Test ermittelte Haftfestigkeit	[N/mm ²]
h_i	Höhenwerte bei der Ermittlung der Rauigkeit	[μm]
i	Gesamtstromdichte	[A]
i_{H}	Gesamtstromdichte bei der Reduktion des Wasserstoffs	[A]
i_{H}^+	Anodische Stromdichte bei der Reduktion des Wasserstoffs	[A]
i_{H}^-	Kathodische Stromdichte bei der Reduktion des Wasserstoffs	[A]
i_{Me}	Gesamtstromdichte bei der Oxidation des Metalls	[A]
i_{Me}^+	Anodische Stromdichte bei der Oxidation des Metalls	[A]

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

i_{Me}^-	Kathodische Stromdichte bei der Oxidation des Metalls	[A]
k, k'	Konstanten, die die Geschwindigkeit zur Erreichung von c_o bzw. X_o bestimmen (nach dem „Saturation-Growth-Modell“)	[min]
K	Kryolithkristalle	
k_a	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption von Keimen auf der Metalloberfläche (Einheiten analog zu k_a' , s. Anh. A23)	
k_A	Geschwindigkeitskonstante der Auflösung der Kristalle beim Aktivbeizen (Einheiten analog zu k_A' , s. Anh. A23)	
k_{AAK}, k_{AAK}'	Geschwindigkeitskonstanten der Auflösung der Kristalle bei der Aktivierung	$[(g/dm^2)/(W\%)^p \cdot min^w]$
k_{AK}	Geschwindigkeitskonstante der Metallauflösung bei der Aktivierung	$[\mu m/(W\%)^r \cdot min^v]$
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Desorption von Keimen aus der Metalloberfläche (Einheiten analog zu k_d' , s. Anh. A23)	
k_V	Geschwindigkeitskonstante der Metallauflösung beim Vorätzen	$[\mu m/(mol/l)^{m'} \cdot (mol/l)^{n'} \cdot min^u]$
k_{V1}, k_{V2}, k_{V3}	Geschwindigkeitskonstanten der Metallauflösung beim Vorätzen	$[\mu m/(mol/l)^{m''} \cdot (mol/l)^{n''} \cdot min]$
k_W	Geschwindigkeitskonstante der Kristallbildung auf der Kristalloberfläche (Einheiten analog zu k_W' , s. Anh. A23)	
k_a', k_A', k_d', k_W'	Konstanten, die unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen (s. Kap. 7.3.1) proportional zu den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k_a, k_A, k_d, k_W sind (s. Einheiten im Anh. A23)	
k_1	Geschwindigkeitskonstante der Metallauflösung beim Aktivbeizen (s. Einheiten im Anh. A23)	
$k_1^{GI}, k_1^{GII}, k_K^{GI}, k_K^{GII}$	Geschwindigkeitskonstanten der globalen Reaktionen des Aktivbeizens (s. Einheiten im Anh. A21 und A31)	
l, m, n	stöchiometrische Koeffizienten	
l'	Reaktionsordnung der Metallauflösung beim Vorätzen bzgl. der Titankonzentration	
L	Messintervall bei der Rauigkeitsmessung	[mm]

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

m', m_1''	Reaktionsordnungen der Metallauflösung beim Vorätzen bzgl. der Flusssäurekonzentration	
Me	Metall	
n_1, n_2, n_3	Reaktionsordnungen des Metallabtrages beim Aktivbeizen bzgl. des jeweiligen Reaktanden	
n_4 bis n_{12}	Reaktionsordnungen der Kristallisation beim Aktivbeizen bzgl. des jeweiligen Reaktanden	
$n_1', n_2', n_1'', n_2'', n_3''$	Reaktionsordnungen der Titanauflösung beim Vorätzen bzgl. der Salpetersäurekonzentration	
$n_I^G, n_{II}^G, n_{III}^G, n_{IV}^G, n_V^G, n_{VI}^G$	Reaktionsordnungen der jeweiligen Reaktanden in den entsprechenden globalen Reaktionen des Aktivbeizens	
$n_{X_o/k'}(H^+), n_{c_o/k}(H^+), n_{X_o}(H^+), n_{c_o}(H^+)$		
$n_{X_o/k'}(F^-), n_{c_o/k}(F^-), n_{X_o}(F^-), n_{c_o}(F^-)$		
$n_{X_o/k'}(Na^+), n_{c_o/k}(Na^+), n_{X_o}(Na^+), n_{c_o}(Na^+)$		
$n_{X_o/k'}(Na^+ + F^-), n_{c_o/k}(Na^+ + F^-), n_{X_o}(Na^+ + F^-), n_{c_o}(Na^+ + F^-)$	Reaktionsordnungen der jeweiligen Reaktanden in den entsprechenden globalen Reaktionen des Aktivbeizens	
N_m	maximal erreichbare Kristalldichte (nach dem „Exponential-Growth-Model“)	[g/dm ²]
o, q, s	stöchiometrische Koeffizienten	
Ox	Oxidierter Form des Stoffes	
p	Reaktionsordnung der Kristallauflösung bei der Aktivierung bzgl. der Schwefelsäurekonzentration	
r	Reaktionsordnung der Titanauflösung bei der Aktivierung bzgl. der Schwefelsäurekonzentration	
R	allg. Gaskonstante ($R = 8,315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	
R	Rauigkeit	[μm]
R_a	Mittlere Rauigkeit (s. Kap. 4.5)	[μm]
Red	Reduzierte Form des Stoffes	
s_2	Schichtdicke; $s_2 = (40 \pm 4) \mu\text{m}$	[μm]
s_1	Schichtdicke	[μm]
t	Behandlungs- bzw. Reaktionszeit	[s, min]
T	Lösungstemperatur	[K]
t_A	Auflösungszeit der Kristallschicht	
t_i	Zeitintervall zwischen t_A und t_S	

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

t_s	Zeit bis zur Erreichung des stationären Zustandes des Korrosionspotenzials	
Ti, Ti_f	Titan	
Ti_f^{n+}	Titan-Ion in der festen Phase	
Ti_l^{n+}	Titan-Ion in der wässrigen Phase	
u_1, u_2	Exponenten, die die Zeitabhängigkeit der Titanauflösung beim Vorätzen beschreiben	
v	Exponent, der die Zeitabhängigkeit des Metallabtrages bei der Aktivierung beschreibt	
w	Exponent, der die Zeitabhängigkeit der Kristallauflösung bei der Aktivierung beschreibt	
x, y	stöchiometrische Koeffizienten	
X	Metallabtrag der behandelten Titanlegierung	[μm]
X_o	Metallabtrag, der beim Aktivbeizen in der betroffenen Aktivbeizlösung tendenziell erreicht wird	[μm]
Y	flächenspezifisches Kristallgewicht des aufgelösten Kryoliths	[g/dm^2]
z	Anzahl der übertragenen Elektronen	
\varnothing	Mittelwert des ermittelten äquivalenten Durchmessers der Kristallpartikel	[μm]
θ	Bedeckungsgrad der Metallfläche	
θ_k	Bedeckungsgrad der Metallfläche mit Keimen	
τ_A	Zeitverzug oder Anlaufphase (nach dem „Exponential-Growth-Model“)	[min]
τ_m	Zeitkonstante (etwa die Zeit, ab welcher der stationäre Gleichgewichtswert N_m erreicht wird) (nach dem „Exponential-Growth-Model“)	[min]

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG	1
2	PROBLEMSTELLUNG	4
2.1	Zielstellung des zu entwickelnden Verfahrens	4
2.2	Aufgabenbeschreibung	5
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
3.1	Titan als Werkstoff und seine Legierungen	9
3.1.1	Titan	9
3.1.2	Titanlegierungen	10
3.2	Reaktivität des Titans	12
3.2.1	Vorgang der Korrosion und Potenziale des Titans in wässrigen Lösungen	13
3.2.2	Aktivierung und Korrosion des Titans in wässrigen Lösungen	16
3.2.2.1	Aktivierung und Korrosion des Titans in nicht F ⁻ -haltigen sauren Lösungen	16
3.2.2.2	Aktivierung des Titans in Flusssäure	19
3.2.2.3	Korrosion des Titans nach der Theorie der Lokalelemente	21
3.2.3	Reaktivität der Titanlegierungen	22
3.3	Aktivierung des Titans als Vorbehandlung der galvanischen Beschichtung	23
3.3.1	Einflüsse auf die Haftfestigkeit der Beschichtung	23
3.3.2	Oberflächenvorbehandlung des Titans	25
3.3.2.1	Entzundern, Beizen und Entfetten von Titanoberflächen	25
3.3.2.2	Titanaktivierung (Aktivierung der Titanoberfläche)	27
3.3.2.3	Auswahl einer neuen Cr ⁶⁺ -freien Titanaktivierung	31
4	VORGEHENSWEISE UND METHODEN	33
4.1	Untersuchte Werkstoffe und Beschichtungen	33
4.1.1	Werkstoff	33
4.1.2	Beschichtungen	34
4.2	Haftfestigkeitstests	34
4.2.1	Qualitative Tests	35
4.2.2	Quantitative Tests	36
4.3	Durchführung der Ätz- bzw. Aktivierungsversuche	39
4.4	Kinetikermittlung	39
4.4.1	Bestimmung des Metallabtrages bei dem Vorätzen	39
4.4.2	Bestimmung der Kristallbildung und des Metallabtrages beim Aktivbeizen	40
4.4.3	Bestimmung des Metallabtrages bei der Aktivierung	40
4.5	Rauigkeit	40
4.6	Bildanalyse (Kristallgröße)	42
4.7	Gittertest (Haftfestigkeit der Kristallschicht)	42

Inhaltsverzeichnis

4.8	Korrosionspotenzialmessungen	43
4.9	Wasserstoffgehaltsanalytik	43
4.10	Niedriglastwechselermüdungstest (LCF-Versuch).....	44
5	FESTLEGUNG DES ZU OPTIMIERENDEN VERFAHRENS	
	(VORVERSUCHE MIT DER HSO-AKTIVBEIZLÖSUNG)	45
5.1	Haffestigkeiten bei den Vorversuchen	45
5.2	Oberflächenuntersuchungen und Diskussionen des Aktivierungsmechanismus ...	47
6	VORÄTZEN.....	53
6.1	Abtragskinetik	54
6.1.1	Zeitabhängigkeit des Metallabtrages - Abtragungsgeschwindigkeit.....	54
6.1.2	Abhängigkeit von der Flusssäurekonzentration	56
6.1.3	Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration	57
6.1.4	Abhängigkeit von der Temperatur	60
6.1.5	Abhängigkeit von der Strömung	61
6.1.6	Integrale Ermittlung der Abtragskinetik	62
6.1.7	Fehlerbetrachtung	68
6.2	Korrosionspotenzial	69
6.3	Metallographische Untersuchungen	71
6.4	Rauigkeit.....	73
6.5	Einfluss des Vorätzens auf das Aktivierungsverfahren	74
6.6	Optimale Auswahl der Vorätzlösung	76
7	AKTIVBEIZEN	78
7.1	Theoretische Grundlagen der Kristallisation.....	79
7.2	Ausgangsuntersuchungen mit der HSO-Aktivbeizlösung	
	(allg. Betrachtungen und Ziele zur Aktivierung)	79
7.3	Kinetische Modellierung des Aktivbeizens.....	82
7.3.1	Analytische Beschreibung des Aktivbeizphänomens	82
7.3.2	Formale Zeitabhängigkeit der Kristallisation und des Aktivbeizabtrages.....	87
7.3.2.1	„Saturation-Growth-Model“	87
7.3.2.2	„Exponential-Growth-Model“	90
7.3.2.3	Auswahl des Modells zur Ermittlung der Kinetik	91
7.3.3	Integrales Kinetikmodell	91
7.3.4	Untersuchung der Aktivbeizkinetik	93
7.4	Aktivbeizen mit Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen bei 20°C	94
7.4.1	Kinetische Betrachtungen	94
7.4.1.1	Einfluss des pH-Wertes	94
7.4.1.2	Einfluss der F ⁻ -Konzentration.....	96

Inhaltsverzeichnis

7.4.1.3	Einfluss der Na^+ -Konzentration.....	98
7.4.1.4	Allgemeine Betrachtungen.....	99
7.4.1.5	Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten des integralen Kinetikmodells	100
7.4.1.6	Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten des analytischen Kinetikmodells	104
7.4.2	Kristallpartikelgröße	106
7.4.3	Erzeugte Rauigkeit beim Aktivbeizen	108
7.4.4	Beurteilung der Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen bei 20°C zum Aktivbeizen.....	112
7.5	Aktivbeizen mit Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit Erhöhung der Temperatur.....	113
7.6	Aktivbeizen mit HBF_4 und NaNO_3 bei 20°C.....	114
7.7	Aktivbeizen mit HBF_4 und NaNO_3 bei einer Temperatur von 50°C	115
7.7.1	Kinetische Betrachtungen	116
7.7.1.1	Einfluss der Na^+ - und F^- -Konzentration.....	116
7.7.1.2	Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten des integralen Kinetikmodells	119
7.7.1.3	Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten des analytischen Kinetikmodells	120
7.7.2	Kristallpartikelgröße	121
7.7.3	Rauigkeit.....	122
7.7.4	Beurteilung der HBF_4 - und NaNO_3 -haltigen Lösungen bei 50°C zum Aktivbeizen	124
7.8	Fehlerbetrachtung bei der Kinetikermittlung	129
7.9	Korrosionspotenzial	131
8	AKTIVIERUNG	132
8.1	Aktivierungskinetik in Schwefelsäurelösungen	133
8.1.1	Auflösungskinetik des Kryoliths in Schwefelsäurelösungen.....	133
8.1.1.1	Zeitabhängigkeit der Kristallauflösung	133
8.1.1.2	Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration	134
8.1.1.3	Abhängigkeit von der Temperatur.....	136
8.1.2	Metallabtragskinetik in Schwefelsäurelösungen bei der Aktivierung	137
8.1.2.1	Zeitabhängigkeit des Metallabtrages	137
8.1.2.2	Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration	139
8.1.2.3	Abhängigkeit von der Temperatur.....	140
8.1.3	Fehlerbetrachtung bei der Kinetikermittlung	140
8.2	Korrosionspotenzial in Schwefelsäurelösungen	141
8.3	Beurteilung der Aktivierung (Einfluss auf die Haftfestigkeit)	142

Inhaltsverzeichnis

8.3.1	Aktivierung von Ti64 in sauren Lösungen.....	143
8.3.2	Aktivierung von Ti6242 und IMI834 in sauren Lösungen	147
8.3.3	Aktivierung „in-situ“ im Beschichtungsbad.....	150
9	UMSETZUNG IN DER FERTIGUNG	152
9.1	Wasserstoffaufnahme des Titans	152
9.2	Dauerschwingfestigkeit	154
9.3	Randbedingungen.....	156
9.4	Umsetzung in der Fertigung (Erprobung)	157
10	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	159
	LITERATURVERZEICHNIS	167
	ANHANG	177

1 EINFÜHRUNG

Titanwerkstoffe haben eine große Bedeutung in der Technik und Industrie. Die hervorragenden Eigenschaften wie hohe Festigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte und ausgezeichneter Korrosions- und Hitzebeständigkeit haben Titan und seine Legierungen zu einem gefragten und vielseitig verwendbaren Werkstoff gemacht. Besonders in der Luft- und Raumfahrt sowie in der chemischen Industrie und Medizintechnik spielt das Titan eine tragende und unersetzbare Rolle.

Dennoch treten in einigen Anwendungen auf Grund von unbefriedigenden Oberflächeneigenschaften Problemzonen auf. Die Titanwerkstoffe neigen zu Oxidation und Korrosion – in Anwesenheit von korrosiv wirkenden Medien – bei erhöhten Temperaturen, ihre Verschleißbeständigkeit ist gering (gegen Reibung, Erosion, Fretting) und die Materialien neigen zu Spannungsrisskorrosion [1].

Durch geeignete Beschichtungen kann das Oberflächenverhalten verbessert werden, so dass ein erweiterter Anwendungsbereich für Titan ermöglicht werden kann. Eine weitere Notwendigkeit für die Entwicklung von Beschichtungsverfahren ist in der Luftfahrtindustrie besonders bei kostenintensiven Bauteilen gegeben: Teile, die bei der Neufertigung und Überholung nicht die erforderlichen Maße aufweisen, können durch Reparaturschichten wieder instand gesetzt werden (Maßkorrekturschichten).

Titan und seine Legierungen werden sehr oft mit anderen Metallen wie Nickel, Kupfer, Platin, Zink oder Chrom durch eine im Vergleich mit anderen Verfahren kostengünstige Technologie überzogen: chemische oder elektrochemische Beschichtung (*Galvanisierung*).

Titanwerkstoffe können aber nicht nach der üblichen Verfahrensweise galvanisiert werden. Ursache hierfür ist, dass Titan passiviert: Ein dünner, natürlicher Oxidfilm bildet sich sehr rasch an Luft oder Wasser. Diese Oxidschicht verhindert eine gute Haftfestigkeit der nachfolgenden metallischen Beschichtung.

Die Titanwerkstoffe sollen dafür so vorbehandelt werden, dass die passivierende Oxidschicht entfernt und ihre erneute Bildung vermieden wird; d.h. die Titanoberfläche soll *aktiviert* werden. Auch andere Verfahren können eine haftfeste metallische Schicht auf dem Titan ermöglichen, wie z.B. die Herstellung von haftungsvermittelnden Zwischenschichten, das Aufrauen der Oberfläche zur Verbesserung einer mechanischen Verankerung oder die Wärmebehandlung nach der Beschichtung, die eine Interdiffusion zwischen der Schicht und dem Titan erlaubt.

Titanlegierungen sind heute mit ca. 7-9% am Gewicht der Zelle moderner, ziviler Großraumflugzeuge wie dem Airbus A330/A340 oder der Boeing 777 beteiligt [2]. Der klassische Einsatzbereich in der Luftfahrtindustrie ist jedoch das Triebwerk, wo

Titanlegierungen mehr als ein Drittel des Strukturgewichts ausmachen und somit auf das Volumen bezogen den wichtigsten Konstruktionswerkstoff darstellen [2]. Warmfeste Titanlegierungen haben im Vergleich zu anderen Hochtemperaturwerkstoffen geringere Dichten und trotz ihrer höheren Werkstoffkosten ermöglichen diese durch Gewichtseinsparung einen niedrigen Energieverbrauch und letztendlich einen Leistungsgewinn. Die Titanlegierungen kommen derzeit im Verdichterbereich bis zu einer Einsatztemperatur von 520°C zur Anwendung [2].



Abb. 1.1 Beispiel Triebwerk.

Die Notwendigkeit, bestimmte Oberflächeneigenschaften zu verbessern, macht die Entwicklung von Beschichtungen und Beschichtungsprozessen in der Triebwerksindustrie zu einer wichtigen Aufgabe. Dabei ist das Auftragen von Oberflächenschutzschichten gegen Verschleiß, Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen auf Titan von großer Bedeutung.

Im Jahr 1981 wurde durch ein Triebwerksunternehmen ein Aktivierungsverfahren als Vorbehandlung für die galvanische Beschichtung von Titan entwickelt und patentiert [1, 3, 4]. Mit diesem Verfahren werden heute in der Luftfahrtindustrie verschiedene Titanbauteile von unterschiedlichen Triebwerken beschichtet.

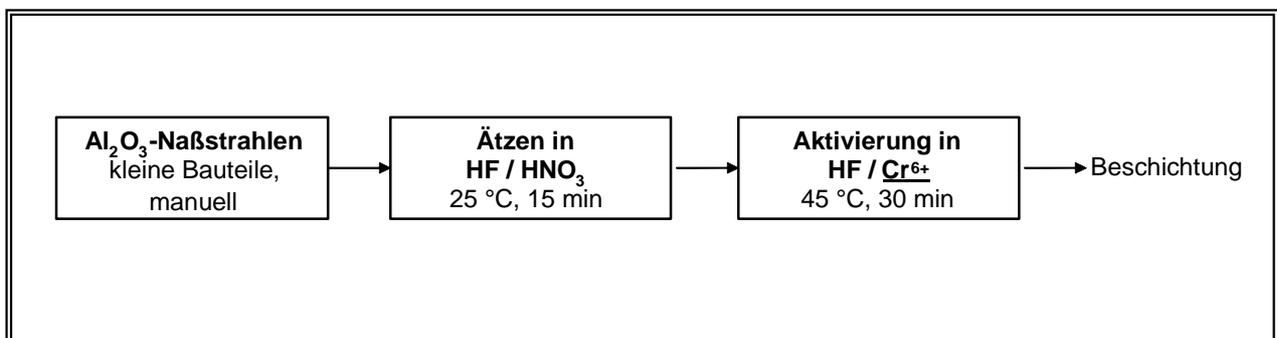


Abb. 1.2 Titanaktivierungsverfahren bei der Triebwerksindustrie.

Bei dem Prozess werden jedoch die Bauteile mit einer Chrom(VI)-haltigen Lösung behandelt (siehe Abb 1.2). Das 6-wertige Chrom-Ion stellt eine deutliche Gefährdung von Sicherheit, Umwelt und Gesundheit (hauptsächlich als Krebserreger) dar [141]. Die Verwendung wird von der Europäischen Kommission in der Industrie schrittweise verboten. Zwei Richtlinien setzen schon ein generelles Verbot von Cr(VI) in den Elektro- und Elektronikgeräte (EU-Elektroschrottverordnung) seit dem 1. Juli 2006 und in der Automobilindustrie (EU-Altauto-Richtlinie) ab dem 1. Juli 2007 durch.

Bei der derzeitigen Titanaktivierung in der Triebwerksindustrie werden die Bauteile zudem mit feinkörnigem Aluminiumoxid nassgestrahlt, wie kurz diskutiert (siehe Abb. 1.2). Ein manuelles, abrassives Strahlen ist weiterhin nicht optimal für eine gleichmäßige Aktivierung, vor allem bei schlecht zugänglichen Geometrien bezüglich der zu beschichtenden Teile.

Ein neues, Cr(VI)-freies Titanaktivierungsverfahren, bei dem außerdem kein Abrassivstrahlenschritt notwendig ist, wird innerhalb der vorliegenden Arbeit entwickelt. Die auftretenden physikalischen und chemischen Phänomene werden analysiert. Somit wird der gesamte Prozess modelliert und optimiert, bis zur betrieblichen Umsetzung.

2 PROBLEMSTELLUNG

Eine Chrom(VI)-freie Titanaktivierung soll als Vorbehandlungsverfahren vor der elektrochemischen Beschichtung von Titanlegierungen der Triebwerksindustrie entwickelt und modelliert werden. Die Modellierung soll der Optimierung des Verfahrens dienen. Rückschlüsse auf die Aktivierungsphänomene sollen dabei gezogen werden.

2.1 Zielstellung des zu entwickelnden Verfahrens

Die Haftfestigkeit auf dem Substrat ist eine wichtige Voraussetzung für die Wirksamkeit einer Schutzschicht. Der Zweck der Aktivierung ist es, diese notwendige Haftfestigkeit zu erzielen.

Man hat seit langer Zeit immer wieder versucht, das Titan haftfest zu galvanisieren [1, 49-107]. Dennoch lässt sich das Titan bisher wegen seiner ausgeprägten Passivierungsneigung nur mit sehr aufwendigen, schwer steuerbaren oder aggressiven Behandlungen mit einer selbst dann meist nicht ausreichenden Haftfestigkeit elektrochemisch beschichten (siehe Kapitel 3.3.2.2). Viele von den in der Literatur veröffentlichten Verfahren konnten in der Industrie nicht eingesetzt werden [1].

Eine nachträgliche Wärmebehandlung, erforderlich bei vielen bekannten Verfahren, um eine ausreichende Haftfestigkeit zu erreichen (s. Anhang A2), verteuert den Prozess erheblich und die hierzu erforderlichen Temperaturen (über 400°C) sind gegebenenfalls aufgrund der Anforderungen an spätere Anwendungen unerwünscht.

Ein abrasives Strahlen, um die Oberflächenrauigkeit zu erhöhen und somit die mechanische Verankerung zu begünstigen, wird in vielen Verfahren (s. Anhang A2) verwendet. Dieser manuelle Schritt ist jedoch nicht für alle Bauteilgeometrien geeignet.

Elektrochemische Behandlungen bei der Titanaktivierung werden ebenfalls oft durchgeführt (s. Anhang A2). Diese sind jedoch auch geometrielimittiert, da der Strom sich nicht geometrieunabhängig verteilt.

Sehr hohe Badtemperaturen begünstigen die Aktivierung, sind aber bzgl. der Stabilität der Lösung ungünstiger und unwirtschaftlicher. Eine maximale Temperatur des Prozesses von 50°C erlaubt außerdem das Abdecken der Bauteile mit Wachs für eine selektive Beschichtung. Nur an den zu beschichtenden Stellen wird die Bauteiloberfläche freigelegt. Durch die Verwendung von Wachs lässt sich die selektive Beschichtung ganz erheblich vereinfachen.

Als Zielstellung einer neuen Chrom(VI)-freien Titanaktivierung für die Triebwerksindustrie steht, eine **haftfeste** elektrochemische Beschichtung mit folgenden Anforderungen zu erzielen:

- 1) Chrom(VI)-Freiheit (ökologischer und erster Anspruch).
- 2) Geometrieunabhängigkeit der Bearbeitung und Prozessvereinfachung durch die Eliminierung des Strahlschritts.
- 3) Gleichmäßige Aktivierung durch ein nur auf chemischen Behandlungen realisierendes Verfahren: Vermeidung von elektrochemischen Behandlungen.
- 4) Prozessstabilität durch wenige Aktivierungsstufen.
- 5) Keine erforderliche Wärmebehandlung.
- 6) Maximale Prozesstemperatur von 50°C.

Abschließend ist noch die geforderte Haftung der Beschichtung zu definieren. Diese muss ausreichend sein, damit die Schicht bei den mechanischen und thermischen Beanspruchungen, denen die Bauteile später ausgesetzt sind, ihre Funktion weiter erfüllen kann.

Nachdem die Überzüge aufgetragen wurden, müssen die Schichten meistens zu dem gewünschten Maß mechanisch nachbearbeitet werden. Die Beschichtungen müssen dieser mechanischen Belastung standhalten.

Die Haftfestigkeit der galvanischen Beschichtungen auf Ti-6Al-4V (s. Anhang A4), die durch das aktuelle Aktivierungsverfahren der Triebwerksindustrie (s. Abb. 1.2) erreicht wird, beträgt laut Haftungsprüfungen, die von Thoma durchgeführt wurden [1], zwischen 70 und 110 N/mm². Diese Haftung ermöglicht eine Nachbearbeitung der Beschichtung, ohne dass ein Versagen der Schicht folgt. Jedoch ist die Haftfestigkeit unter Anwendung der aktuellen Titanaktivierung häufig nicht reproduzierbar und zu niedrig, da die Schicht einer mechanischen Bearbeitung oft nicht standhält. Dies trifft vor allem bzgl. Bauteile mit für das Strahlen schlecht zugänglichen Geometrien zu.

Die Haftfestigkeit der elektrochemischen Beschichtungen, die mit der neuen Cr(VI)-freien Titanaktivierung erreicht werden soll, muss mindestens in dem Bereich 70-110 N/mm² angesiedelt sein.

2.2 Aufgabenbeschreibung

Ein ausgewähltes Verfahren zur Chrom(VI)-freien Titanaktivierung (siehe Kapiteln 3.3.2.3 und 5.2) – mit der Erfüllung der im Kapitel 2.1 diskutierten Anforderungen – wird untersucht, modelliert und optimiert.

Dabei werden die chemischen Reaktionen und physikalischen Phänomene, die auf der Titanoberfläche in den einzelnen Schritten des Aktivierungsverfahrens auftreten, sowie die Einflüsse der verschiedenen Prozessparameter auf diese Phänomene analysiert und diskutiert.

Andererseits wird die Entwicklung und Optimierung des Titanaktivierungsverfahrens hauptsächlich auf der Messung der mit den verschiedenen Aktivierungsverfahren erzielten Haftfestigkeiten der Beschichtungen basieren (siehe Kapitel 4.2). Durch eine Korrelation zwischen den Zustandsänderungen der Titanoberfläche bei den verschiedenen Aktivierungsbedingungen und den daraus erzielten Haftfestigkeiten der galvanischen Beschichtung wird das Verfahren modelliert und optimiert. Der Mechanismus der Haftung zwischen Titan und Schicht wird ausführlich diskutiert.

Bei dem in dieser Arbeit entwickelten Titanaktivierungsverfahren wird – ebenso wie beim aktuellen Verfahren der Triebwerksindustrie – eine große Rauigkeit der Metalloberfläche erzeugt (siehe Kap 5.2). Diese aufgeraute Oberfläche des Grundwerkstoffes ermöglicht eine mechanische Haftung der Beschichtung (siehe Kap. 3.3.1 und 7.7.4). Die Oberflächenrauigkeit wird hier in einem zentralen Schritt (*Aktivbeizen*) durch den parallelen Vorgang einer Metallauflösung und der Bildung einer Kristallschicht auf der Titanoberfläche erzeugt (siehe Kap. 5.2). Durch eine Optimierung des Verlaufes dieser Vorgänge soll die Rauigkeit vergrößert werden, um die geforderte Haftfestigkeit der Beschichtung zu erreichen. Dafür werden Metallabtrag und Wachstum der Kristallschicht sowie die dabei erzeugte Rauigkeit unter dem Einfluss verschiedener Parameter untersucht. Dies schließt die Ermittlung der Reaktionskinetiken (Kristallisationskinetik und Metallabtragskinetik) sowie metallographische Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM-Untersuchungen) und Rauigkeitsmessungen ein. Der Zusammenhang zwischen Kristallwachstum, Kristallgröße, Metallabtrag und generierte Rauigkeit soll analysiert werden. Letztlich soll eine Korrelation zwischen der gemessenen Rauigkeit und der Haftfestigkeit der aufgetragenen Beschichtung abgeleitet werden.

Ferner ist die Durchführung von zwei weiteren Behandlungsschritten notwendig, um eine erfolgreiche Titanaktivierung zu erzielen. Dies wird im Kapitel 5.2 ausführlicher diskutiert. Das vorgeschlagene Verfahren, welches untersucht und optimiert werden soll, ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Beim *Vorätzen* soll die Metalloberfläche vorbereitet werden (die Unregelmäßigkeiten sollen abgetragen werden), damit das Aktivbeizen auf der gesamten Fläche effektiv wird. Eine gleichmäßige Mikrostruktur soll erzeugt werden, so dass sich beim Beizen die Kristallschicht und folglich die Rauigkeit gleichmäßig und optimal ausbilden kann (siehe Kap. 5.2 und 6.5).

Hierfür wird die Metallabtragskinetik in verschiedenen Ätzlösungen mit Variation der Behandlungsparameter ermittelt. Der erforderliche Abtrag, um eine gleichmäßige Oberflächenmikrostruktur zu erhalten, soll bestimmt werden. Durch REM-Aufnahmen und Rauigkeitsmessungen wird die resultierende Oberflächenmikrostruktur untersucht. Der Einfluss dieser Struktur auf die Bildung der Kryolithkristalle in dem nachfolgenden Schritt (und somit auf die Haftfestigkeit der nach dem gesamten Aktivierungsverfahren aufgetragenen Beschichtung) wird weiterhin diskutiert.

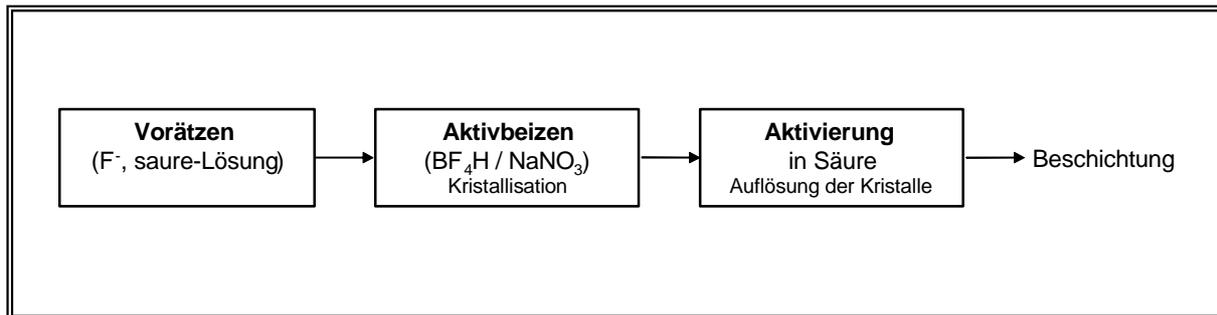


Abb. 2.1 Prinzipschema der neuen Cr(VI)-freien Titanaktivierung.

Abschließend muss die beim Aktivbeizen gebildete Kristallschicht in einem letzten Schritt des Verfahrens (*Aktivierung*) vollständig aufgelöst werden, damit die nachfolgend aufgetragene Beschichtung auf dem Grundwerkstoff haften kann (siehe Diskussion im Kap. 5.2). Dabei soll die Titanoberfläche aktiv gehalten werden, denn eine dünne Oxidschicht kann eine gute Anhaftung der metallischen Schicht sehr stark minimieren. Zudem ist zu beachten, dass die Oberflächenrauigkeit durch den stattfindenden Metallangriff nicht reduziert wird. In diesem Arbeitsschritt werden sowohl die Kristallauflösungs- als auch die Metallabtragskinetik mit Variierung der Prozessparameter ermittelt. Die nach der Aktivierung vorhandene Oberflächenrauigkeit wird durch REM-Aufnahmen und Rauigkeitsmessungen untersucht.

Weiterhin wird der Verlauf des Korrosionspotenzials des Titans in den verschiedenen Aktivierungsschritten untersucht. Dem Potenzialverlauf können chemischen Änderungen auf der Elektrodenoberfläche zugeordnet werden. Dabei soll die Entwicklung der eigentlichen Aktivierung (s. Kap.3.2.2) der Titanoberfläche diskutiert und der Zusammenhang zwischen der Potenzialeinstellung und die resultierende Haftung der Beschichtung analysiert werden. Das erreichte Aktivierungsstadium kann neben der Rauigkeit ebenso eine wichtige Rolle in Bezug auf die Haftfestigkeit spielen.

Die verschiedenen Aktivierungsschritte (Vorätzen, Aktivbeizen und Aktivierung) werden in einzelnen Kapiteln dieser Arbeit diskutiert und optimiert.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die sehr gebräuliche Titanlegierung Ti-6Al-4V (s. Anhang A4). Das entwickelte Aktivierungsverfahren wird anschließend für zwei weitere Legierungen

optimiert. Der Zusammenhang zwischen der Legierungszusammensetzung und dessen Reaktivität bzgl. der Aktivierung wird diskutiert.

Abgeschlossen wird diese Arbeit mit der Untersuchung des entwickelten Cr(VI)-freien-Titanaktivierungsverfahrens zur Umsetzung in die Fertigung der Triebwerksindustrie. Einerseits werden die möglichen Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften des Titans untersucht. Dabei wird die Wasserstoffaufnahme des Titans beim Aktivierungsverfahren analysiert, da ein hoher Wasserstoffgehalt zur Versprödung des Metalls führen kann. Die Dauerschwingfestigkeit wird ebenso ermittelt.

Andererseits werden die Randbedingungen (T, pH, Behandlungszeit) für die Durchführung eines kontrollierten Verfahrens bestimmt. Abschließend wird das entwickelte Verfahren unter Betracht der großtechnisch bedingten Arbeitsbedingungen (wie z.B. der Durchlaufzeiten zwischen den Bädern) untersucht und in der Fertigung erprobt.

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Titan als Werkstoff und seine Legierungen

3.1.1 Titan

Mit einer Dichte von $4,51 \text{ g/cm}^3$ gehört das Titan zu den Leichtmetallen. Fast doppelt so schwer wie Aluminium weist es jedoch nur etwa die Hälfte des spezifischen Gewichts von Eisen oder Nickel auf. Zusammen mit einem relativ hohen Elastizitätsmodul (115 GPa bei 25°C , hochreines polykristallines α -Titan [5]) zeichnet sich das Titan durch eine hohe spezifische Festigkeit aus (siehe Abb. 3.1).

Dies und die gute Korrosionsbeständigkeit – bei relativ niedrigen Temperaturen – erklären den Einsatz des Titans und seiner Legierungen in der Luft- und Raumfahrt, der chemischen Industrie, in der Medizintechnik und im Freizeitbereich.

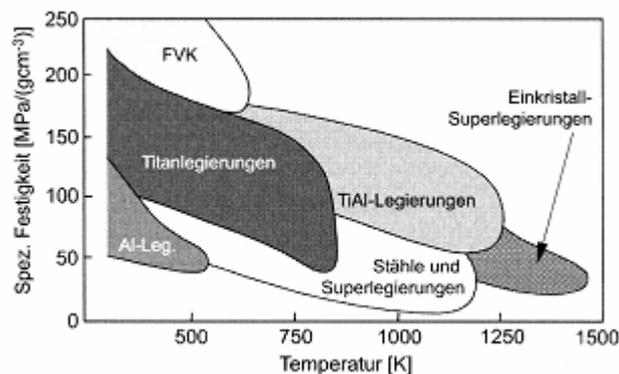


Abb. 3.1 Spezifische Festigkeit gegenüber der Temperatur ausgewählter Strukturwerkstoffe im Vergleich mit Ti- und TiAl-Legierungen¹ [5]. (FVK: Faserverstärkte Kunststoffe).

Titan tritt, wie eine Reihe weiterer Metalle (z.B. Ca, Fe, Co, Zr, Sn, Ce, Hf), in verschiedenen Gittermodifikationen (oder Phasen) auf, in denen die Atome unterschiedlich angeordnet sind. Jede Modifikation ist nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls stabil und an der Grenze (bei der *Transustemperatur*) findet die so genannte *allotrope* Umwandlung statt.

Die verschiedenen Gitterstrukturen der Metalle werden durch eine elementare räumliche Anordnung der Atome definiert (Elementarzelle). Reintitan und die Mehrzahl der Titanlegierungen liegen bei tieferen Temperaturen in der Gittermodifikation einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (siehe linke Elementarzelle in Abb. 3.2) vor. Diese Modifikation wird als α -Titan bezeichnet. Die Hochtemperaturphase kristallisiert dagegen kubisch

¹ Durch ihren höheren Aluminiumgehalt weisen die Titanaluminide (TiAl-Legierungen) eine bessere Oxidationsbeständigkeit als konventionelle Titanlegierungen auf. Diese besitzen aber gleichzeitig derart veränderte mechanische Eigenschaften, so dass diese Verbindungen einer neuen Legierungsklasse zugeordnet werden.

raumzentriert und wird β -Titan genannt. Die Transustemperatur (Umwandlungstemperatur von der einen in die andere Phase) für Reintitan beträgt $882\pm 2^\circ\text{C}$ [5]. Die Elementarzelle der beiden Gitterstrukturen des Titans mit den wichtigen Ebenen und Richtungen dichtester Atombelegung sind in Abb. 3.2 wiedergegeben.

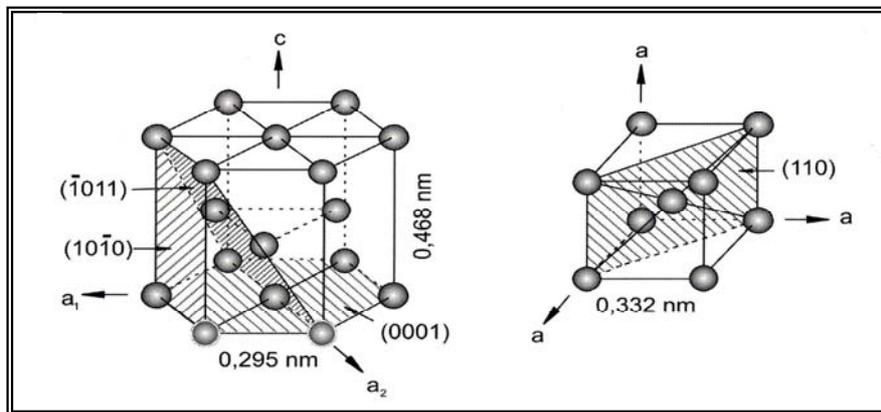


Abb. 3.2 Gitterstrukturen der hexagonal dichtest gepackten α - und der kubisch raumzentrierten β -Phase [5].

Die Existenz der zwei unterschiedlichen Gitterstrukturen und die damit verbundene allotrope Umwandlung hat für den Einsatz von Titan eine große Bedeutung. Dieses ist die Voraussetzung für die große Vielfalt der Eigenschaften, die mit Titanlegierungen erzielt werden können.

Im Vergleich zur kubisch raumzentrierten β -Phase ist die hexagonale α -Phase dichter gepackt und anisotrop.

3.1.2 Titanlegierungen

Je nach Einfluss auf die β -Transustemperatur werden die Legierungselemente des Titans in neutrale, α -stabilisierende und β -stabilisierende Elemente unterteilt. Die α -stabilisierenden Elemente (Al, O, N, C) erweitern das α -Phasengebiet hin zu höheren Temperaturen. Zusätzlich bildet sich ein zweiphasiges ($\alpha+\beta$)-Gebiet aus. Die β -stabilisierenden Elemente verschieben den Existenzbereich des β -Titans zu tieferen Temperaturen und werden in β -isomorphe (Mo, V, Ta, Nb) und β -eutektoide (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H) Elemente unterteilt. Sn und Zr sind als neutrale Elemente anzusehen, da diese die α - β -Phasengrenze (fast) nicht verschieben, werden jedoch oft zur Festigkeitssteigerung hinzulegiert.

Gewöhnlich werden Titanlegierungen in α -, ($\alpha+\beta$)- und β -Legierungen eingeteilt. Zu weiteren Unterteilungen gehören die Near- α - und metastabile β -Legierungen.

Die Eigenschaften von Titanlegierungen werden primär durch die Anordnung und den Volumenanteil (also durch das Gefüge) und letztlich durch die individuellen Eigenschaften der beiden α - und β -Phasen bestimmt.

In der Luft- und Raumfahrtindustrie werden die guten Eigenschaften der Titanwerkstoffe bei hohen Temperaturen (s. Abb. 3.1) angefordert und es werden die so genannten warmfesten Titanlegierungen angewendet. Zu diesen Legierungen zählen die $(\alpha+\beta)$ - und die Near- α -Legierungen. Die Temperaturobergrenze von $(\alpha+\beta)$ -Legierungen beträgt unter Belastung ca. 350°C [5]. Bei höheren Temperaturen, derzeit bis 520°C, kommen die Near- α -Legierungen zum Einsatz [5]. Diese Temperaturgrenzen werden nicht nur durch die mechanischen Eigenschaften, sondern entscheidend auch durch die Oxidationsbeständigkeit und die Gefahr des Titanbrandes bestimmt. Das Aluminium als Legierungselement hat im Titan eine wesentliche Rolle aufgrund der Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen.

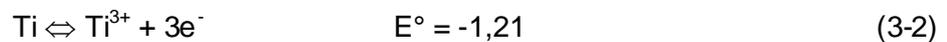
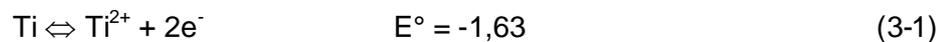
Die weitaus gebräuchlichste $(\alpha+\beta)$ -Legierung ist Ti-6Al-4V (s. Zusammensetzung im Anhang A4), die einen Anteil von mehr als 50% am gesamten Titanlegierungsaufkommen der Welt hält [2]. Mehr als 80% dieser Legierung gehen in die Luftfahrtindustrie, mit 3% in großem Abstand gefolgt von medizintechnischen Anwendungen [2]. Zwar ist Ti-6Al-4V auf Einsatztemperaturen bis ca. 315°C beschränkt, doch die nahezu unbegrenzten Möglichkeiten der Bauteilherstellung durch Schmieden, durch Gießen und auf pulvermetallurgischem Wege, sowie die gute Schweißbarkeit und superplastische Umformbarkeit machen Ti-6Al-4V zu einer universell einsetzbaren Legierung [2]. Aus dieser Legierung werden üblicherweise die Bauteile im Niedertemperaturbereich des Triebwerks hergestellt [5].



Abb. 3.3 Laufblad-Blisk, Stufe 1 aus Ti-6Al-4V eines Niederdruckverdichters.

3.2 *Reaktivität des Titans*

Obwohl das Titan gegenüber vielen Medien korrosionsbeständig ist, ist es prinzipiell ein sehr reaktives Metall, denn sein elektrochemisches Standardpotenzial (E°) ist sehr negativ (dieses liegt in der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle zwischen Be und Mg) [39]. Das heißt: das Titan strebt danach, Elektronen in Kontakt mit allen edleren Elementen abzugeben. Durch die Abgabe der Elektronen vom letzten teilbesetzten Band der Elektronenschale erreicht das Titan die nächst niedrigere, stabile Elektronenkonfiguration. In Lösung kann das Metall *oxidiert* werden (in Reaktion mit einem anderen Element, das *reduziert* wird) und als positives Ion wandern. Die Teilreaktionen des elektrochemischen Vorgangs sind:



Schon in Wasser – die Wasserstoffionen werden reduziert – und auch in der Luft – der Sauerstoff wird reduziert – oxidiert das Titan sehr schnell. Jedoch bilden die Kationen mit den Sauerstoffionen sehr leicht Titanoxide (TiO_2 bei niedrigen Temperaturen) (siehe Gl. (3-3) und (3-4)), was aus thermodynamischen Daten verständlich ist (die Bildungsenthalpien der Oxide sind sehr negativ) [12]. Diese dünnen Oxide sind stabil und schützend (haffest und nicht porös), so dass das Titan nicht weiter oxidieren kann: das Titan passiviert. Diese Passivierung macht das Titan zu einem chemisch sehr beständigen Element.



Bei hohen Temperaturen (z.B. in den letzten Stufen des Verdichters eines Flugtriebwerkes) wird jedoch das Oxidschichtwachstum (dabei bilden sich TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_2 und/oder Ti_3O_5) in atmosphärischen Bedingungen erheblich begünstigt. Die Titanoxide zeigen besonders bei hohen Temperaturen Fehlstellen, wie unbesetzte Gitterplätze (Leerstellen) oder Zwischengitterplätze, die für die Diffusion der Reaktionspartner für ein weiteres Oxidwachstum von Bedeutung sind [5].

Aufgrund der dünnen Oxidschicht sind Titan und seine Legierungen gegen eine Reihe von sauren und alkalischen Lösungen sehr korrosionsbeständig. Oxidierende Säuren wie Salpetersäure oder Chromsäure wirken nur sehr langsam auf Titan ein. In anderen Säuren wie Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure wird das Titan ebenso nur leicht angegriffen, obwohl bei hohen Konzentrationen und hoher Temperatur der Angriff stärker sein kann [6, 7], wie im Falle von konzentrierten heißen NaOH- und KOH-Lösungen [11]. Ganz entgegen der

Erwartung greifen die Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäuren, sogar bei Siedetemperatur, das Metall nicht an [7]. Die einzigen Lösungen, die das Titan schnell auflösen, sind Flusssäurelösungen.

Die Vorgänge, die bei diesen Angriffen sowie bei den Selbstschutzprozessen stattfinden, werden innerhalb der nächsten zwei Kapitel diskutiert.

3.2.1 Vorgang der Korrosion und Potenziale des Titans in wässrigen Lösungen

Taucht man einen Metallstab in eine Lösung seines Salzes, so gilt folgendes Gleichgewicht [39]:



Der potenzialbildende Vorgang besteht in dem Bestreben der Metallatome, dieses Gleichgewicht einzustellen.

Bei einer beliebigen Konzentration und Temperatur der Lösung wird das Elektrodenpotential (*Einzelpotential* oder *Galvanispannung*) das Gleichgewichtspotenzial der elektrochemischen Halbreaktion erreichen (*Gleichgewichts-Galvanispannung*), das nach der *Nernst-Peters'schen-Gleichung* (3-7) von dem Standardpotenzial des Metalls, der Temperatur der Lösung und des Verhältnisses der Aktivitäten der Reduktionsmittel (oxidierte Form der Stoffe) zu den Aktivitäten der Oxidationsmittel (reduzierte Form) abhängig ist.

Für das allgemeine Redox-System:



gilt:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod_j a_{\text{Ox}_j}^{v_j}}{\prod_i a_{\text{Red}_i}^{v_i}} \quad [39] \quad (3-7)$$

$E_{\text{Ox/Red}}$ = Einzelpotential [V]

$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ = Standardpotenzial der elektrochemischen Halbreaktion

R = allg. Gaskonstante ($R = 8,315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = absolute Temperatur [K]

z = Anzahl der übertragenen Elektronen

F = Faraday-Konstante ($F = 96.490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

a = Aktivität des betreffenden Redoxpartners (die effektive, an einer chemischen Reaktion teilnehmende Konzentration: $a = f \cdot c$,

f : Aktivitätskoeffizient) ($a_{\text{Me}} = 1$)

ν = stöchiometrische Koeffizienten

Die Aktivitäten entsprechen bei verdünnten oder stark dissoziierten Stoffen annähernd ihren Konzentrationen ($f = 1$) [39].

Ein Einzelpotenzial ist aber nicht messbar, sondern nur eine Potenzialdifferenz zwischen der Elektrode und einer Bezugselektrode.

Wenn ein Metall in eine saure Lösung eingetaucht wird, entsteht eine Potenzialdifferenz (E) dadurch, dass das Gleichgewicht der elektrochemischen Teilreaktion des Metalls anders liegt, vergliechend des Wasserstoffs ($E_{\text{H}^+/\text{H}}^{\circ} = 0$):

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}} - E_{\text{Me}^+/\text{Me}} \quad (3-8)$$

Ist $E_{\text{H}^+/\text{H}} > E_{\text{Me}^+/\text{Me}}$, so werden die Elektronen vom Metall an die Wasserstoffionen abgegeben. Das Metall oxidiert und folglich findet eine Wasserstoffentwicklung statt. Beide potenzialbestimmende Vorgänge erfolgen parallel. Die Konzentration von Metallionen in der Lösung nimmt zu und die Konzentration von Wasserstoffionen nimmt ab, aber keine der möglichen Gleichgewichts-Galvanispannungen kann sich einstellen. Das so genannte *Ruhepotenzial* stellt sich dann ein, wenn die Gesamtstromdichte (i) null ist, d.h. wenn sich der kathodische (i^-) und anodische (i^+) Teilstrom kompensieren [40]:

$$i = i_{\text{Me}} + i_{\text{H}} = 0 \quad (3-9)$$

$$i_{\text{Me}}^+ - |i_{\text{Me}}^-| = -(i_{\text{H}}^+ - |i_{\text{H}}^-|) \quad (3-10)$$

mit i_{Me} Gesamtstromdichte bzgl. der Reaktion der Auflösung des Metalls

i_{H} Gesamtstromdichte bzgl. der Reduktion des Wasserstoffs

Auch beim Ruhepotenzial findet ein irreversibler Stoffumsatz statt ($i_{\text{Me}}^+ > i_{\text{Me}}^-$ und $i_{\text{H}}^- > i_{\text{H}}^+$), der als *Korrosion* bezeichnet wird. Demzufolge wird das Ruhepotenzial auch *Auflösungs-* oder *Korrosionspotenzial* (E') genannt.

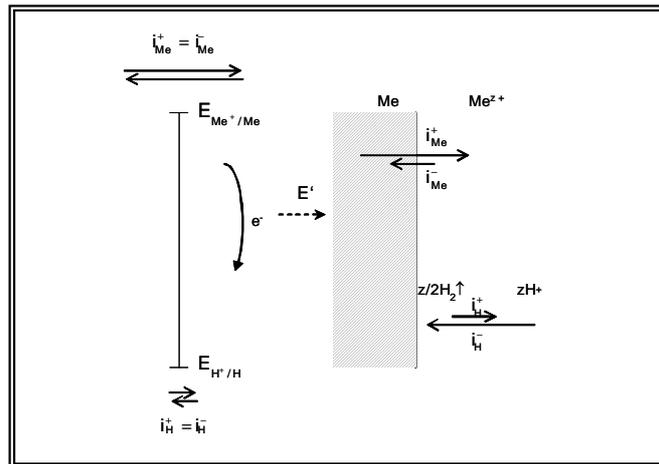


Abb. 3.4 Schematische Darstellung des Vorgangs der Korrosion eines Metalls in saurer Lösung.

Das Ruhepotenzial ist ein *Mischpotenzial* [40], das zwischen den Gleichgewichtspotenzialen beider Teilreaktionen liegt und sich dem größeren Wert nähert. Wenn das Gleichgewichtspotenzial des Metalls, wie besonders bei Titan der Fall, genug negativ im Vergleich zu dem Potenzial des Gleichgewichts der Wasserstoffreduktion ist, ist das Ruhe- oder Korrosionspotenzial ungefähr gleich diesem Wert [40]. So wird das Auflösungspotenzial des Metalls negativ und nach der Nernst-Gleichung unabhängig von der Konzentration der Säure. Auf diese Weise wird die Teilstromdichte der Auflösung des Metalls (und somit die Geschwindigkeit der Auflösung) sich mit der Säurekonzentration nicht ändern.

Die Oberfläche des Titans wird schnell in Luft oder Wasser mit einer schützenden Oxidschicht bedeckt. So wird der Zugang eines Elektrolyten (leitende Lösung) zum Metall nur auf die Poren der Oxidschicht begrenzt.

Wenn das Titan, durch Poren in der Oxidschicht, mit einem Elektrolyt in Kontakt kommt, reagieren beide aufgrund der bestehenden Potenzialdifferenz miteinander. Weil das Titan ein sehr negatives Elektrodenpotenzial im Vergleich zu dem Potenzial der Reduktion von Wasserstoff hat, korrodiert das Titan schon in neutralen Lösungen. Auf diese Weise befindet sich das Titan in Lösung niemals mit seinen Ionen im Gleichgewicht und das Standardpotenzial (Gleichgewichtspotenzial) kann nicht gemessen werden [8]. Die gemessenen Elektrodenpotenziale sind auch hier Auflösungs- oder Korrosionspotenziale.

Das Titan-Ion kann dann leicht Titanoxide bilden, die den Kontakt zwischen Metalloberfläche und Elektrolyt verhindern. So wird auch die Erreichung eines Gleichgewichts zwischen dem Titan und seinen Ionen vermieden.

Die Standardpotenziale der Redox-Teilreaktionen des Titans können nur aus thermochemischen Daten (ΔG), wie von Latimer, Pitzer und Slanski ermittelt [9, 10], berechnet werden. In der Tabelle 3.1 sind einige berechnete E° -Werte dargestellt.

Teilreaktion	E^0 [V]	Gleichungs-Nr.
$Ti^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ti$	-1,63	(4-7)
$TiO + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Ti + H_2O$	-1,306	(4-8)
$Ti^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Ti$	-1,21	(4-9)
$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Ti + H_2O$	-0,882	(4-10)
$TiO_2 + 4H^+ + e^- \Leftrightarrow Ti^{3+} + 2H_2O$	-0,666	(4-11)
$TiO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Ti^{2+} + 2H_2O$	-0,502	(4-12)
$Ti^{3+} + e^- \Leftrightarrow Ti^{2+}$	-0,368	(4-13)
$TiO^{2+} + e^- \Leftrightarrow Ti^{3+} + O$	+0,1	(4-14)

Tabelle 3.1 Berechnete Standardpotenziale² (E^0) des Titans in wässrigen Lösungen, bei 25°C [8].

3.2.2 Aktivierung und Korrosion des Titans in wässrigen Lösungen

Wie schon erwähnt, passiviert das Titan sehr leicht in Luft oder Wasser: d.h. das Metall wird mit einer Oxidschicht gegen weitere Oxidation geschützt.

Eine *aktivierte* Metalloberfläche ist grundsätzlich eine oxidfreie (nicht passivierte) Fläche. Die Aktivierung des Titans soll erreicht werden, indem die Titanoxidschicht komplett aufgelöst wird. Die Oberfläche soll auch von weiteren möglichen Reaktionsprodukten oder Verunreinigungen frei sein.

Infolgedessen ist eine aktivierte Metalloberfläche von keiner Schutzschicht umgeben und im Falle des Titans kann dieses angegriffen bzw. korrodiert werden, wie in dem letzten Kapitel erörtert wurde.

Um eine aktivierte Titanoberfläche zu erhalten, werden Titanoxide üblicherweise durch Säuren aufgelöst (siehe Kapitel 3.3.2.1 und 3.3.2.2). Daher werden in den nächsten zwei Kapiteln die Aktivierung und Korrosionsvorgänge von Titan in Säuren diskutiert.

3.2.2.1 Aktivierung und Korrosion des Titans in nicht F^- -haltigen sauren Lösungen

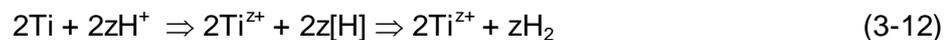
In sauren Lösungen kann die Titanoxidschicht von der Titanoberfläche aufgelöst werden. Für einen Angriff durch nicht oxidierende Säuren gilt dann, wenn man als schützende Deckschicht TiO_x mit $0 < x \leq 2$ annimmt [6]:



² Die Standardpotenziale beziehen sich immer auf die Spannung zwischen einer Halbzelle (Metallelektrode in einer Lösung seines Salzes), die sich im Standardzustand befindet (1 molare Lösung, 25°C), und der Standard-Wasserstoffelektrode [39].

Wenn Bildung und Auflösung der Deckschicht im stationären Zustand gleich schnell verlaufen, bleibt das Metall mit einer Oxidschicht geschützt. Das Metall ist somit in der Lösung passiv.

Durch Erhöhung der Wasserstoffkonzentration wird nach dem Massenwirkungsgesetz die Reaktion (3-11) nach rechts im Sinne einer schnelleren Ablösung der Oxidschicht verschoben. Durch Temperaturerhöhung wird die Geschwindigkeit des Angriffs auf die Deckschicht gesteigert, so dass eine Verschiebung des Gleichgewichtes (3-11) nach rechts eintritt. Verläuft dabei die Nachbildung der Oxidschicht langsamer als ihre Ablösung, so wird das Titan allmählich „aktiv“: der Oxidfilm wird immer mehr abgetragen. In dem aktiven Zustand kommt das Metall in Kontakt mit dem Elektrolyten, der die Oxidschicht abgelöst hat. Wenn dieser Kontakt erfolgt, wird das Titan aufgrund seiner Elektronegativität gemäß der Gleichung (3-12) sofort angegriffen:



Das aktive Titan wird also in der Lösung oxidiert und das Metall wird abgetragen (korrodiert).

Das Titan geht in Form von 3-wertigen Ionen (Ti(III)) in Lösung [7], obwohl die Existenz von Ti(I) und Ti(II) auf der Grenzfläche als Zwischenprodukt auf dem Weg zu höheren Oxidationszuständen vorausgesetzt wird [11].

Die 3-wertigen Titanionen werden auch weiter zu Ti(IV) oxidiert. Diese Oxidation wird in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff unterstützt [8]:



Die oxidierten Ionen bilden aber nach der Gleichung (3-11) wiederum Titanoxide, die die Oberfläche erneut passivieren und den Angriff vermeiden. Die Aktivierung des Titans fördert deshalb, wegen der involvierten Oxidation des Metalls, eine erneute Passivierung. Je schneller diese Oxidation des Metalls abläuft, desto schneller kann demzufolge das Titan wieder passiviert werden.

In vielen Fällen, wie z.B. bei der Behandlung mit Salpetersäure, Schwefelsäure oder Königswasser, entsteht das schützende Titanoxid TiO_2 (Anatas), das aus dem 4-wertigen Titan-Ion gebildet wird. Dieses ist in wässrigen sauren Lösungen thermodynamisch stabil [29].

Alle diskutierten Reaktionen finden gleichzeitig statt und je nach dem, welche schneller verlaufen, wird das Metall in der Lösung aktiver oder passiver, mehr oder weniger von Oxiden befreit und daraus resultierend wird das Metall mehr oder weniger angegriffen.

Allgemein gilt: je stärker und konzentrierter die Säure ist, desto mehr wird die Oxidschicht abgelöst und demzufolge das Metall abgetragen. Eine zu starke Oxidation des Metalls begünstigt jedoch wiederum eine Passivierung.

Durchgeführte Potenzialmessungen von Titan in Schwefel- und Salzsäure zeigen erst einen Abfall des Korrosionspotenzials (E') mit der Zeit, später nähert sich dieses zu einem stationären Wert an [7] (siehe Abb. 3.5). Das anfänglich stark positive Potenzial wird immer negativer während die passivierende Oxidschicht abgelöst wird. Eine Erklärung dafür liefert die Theorie der Lokalelemente (Kapitel 3.2.2.3). Das Titan wird dabei immer mehr angegriffen, es wird aktiver. Das stationäre Korrosionspotenzial wird erreicht, wenn die Geschwindigkeit der Oxidbildung der Geschwindigkeit der Filmauflösung gleicht.

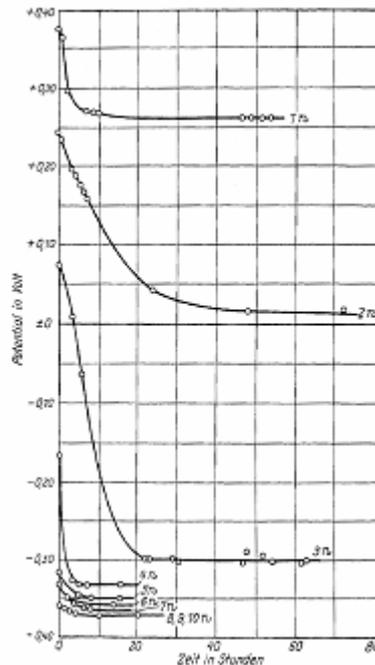


Abb. 3.5 Zeitlicher Verlauf der Auflösungspotenziale E' des Titans (bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode, mit $E = 0$ V) in Schwefelsäure verschiedener Konzentration [7].

Je stärker und konzentrierter die Säure ist (je höher die Aktivität der Lösung), desto schneller und stärker findet die Ablösung der Oxidschicht statt. Daraus folgt: je saurer die Lösung ist, desto schneller fällt das Potenzial ab und desto negativer wird dieses.

Die stationären Auflösungspotenziale zeigen, dass man weit entfernt von den berechneten Gleichgewichtspotenzialen ist. Der Grund dafür ist, wie schon erwähnt, die Bedeckung der Metalloberfläche mit einer Oxidschicht, die die Oxidation des Metalls hemmt.

Potenzialmessungen der Titanlegierung Ti-4Al-4V in Schwefelsäure [23] zeigten, dass bei hohen Konzentrationen der Säure (80 W%) das Potenzial wieder abnimmt. Eine begünstigte

Oxidation bei einem zu hohen Gehalt an Wasserstoffionen kann daher wiederum die Passivierung fördern.

Ist in dem Elektrolyten (angreifende Agens) ein Oxidationsmittel enthalten (wie Salpetersäure oder Chromsäure), so werden die Ionen dieser Mittel – beispielsweise nach Gleichung (3-14) – anstelle der Wasserstoffionen reduziert:



Dabei wird die Oxidation des Titans durch eine höhere Antriebskraft (höheres E°) beschleunigt, so dass der Angriff auf das Metall zunächst größer wird. Gleichzeitig nimmt damit aber auch die Konzentration der Ti^{x+} -Ionen so stark zu, dass folglich die Reaktion (3-11) nach links dominanter wird. Somit kommt es zur Ausbildung der TiO_x -Deckschicht und zum Stillstand des Angriffes. Es gilt also: die Gegenwart von oxidierenden Stoffen begünstigt die Bildung einer oxydischen Deckschicht und erhöht damit die Korrosionsbeständigkeit des Metalls auch gegenüber nichtoxidierenden Säuren.

Dadurch, dass die Oxidationsmittel die Wasserstoffentwicklung nach Gl. (3-12) bei dem Metallangriff reduzieren, vermeiden diese eine ungünstige Wasserstoffaufnahme der Titanoberfläche, die zur Versprödung des Metalls führen kann [46]. Deshalb werden oxidierenden Reagenzien oft in Beiz-, Ätz- und Aktivierungslösungen zugefügt (siehe Kap. 3.3.2.1 und 3.3.2.2).

3.2.2.2 Aktivierung des Titans in Flusssäure

Das Titan wird in Flusssäure schnell aufgelöst, d.h. es wird sehr aktiv. Die stationären Auflösungspotenziale des Titans in Flusssäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen erreichen sehr negative Werte (siehe Tabelle 3.2). Weiterhin erniedrigen schon geringe Zusätze von löslichen Fluoriden zu anderen Säuren das Potenzial des Titans erheblich.

Der Grund der stärkeren Auflösung von Titan in Anwesenheit von Fluoriden ist, dass komplexe Anionen TiF_6^{3-} (gelb-grün) gebildet werden. Folglich wird die Reaktion (3-11) nach rechts, Richtung der Auflösung der Oxidschicht, schneller, bis sich das Gleichgewicht (3-11) einstellt. Die Bildung von Titanoxiden aus den Titankationen (nach der Gleichung (3-11)) wird also vermindert. Weil die Passivierung des Titans reduziert wird, kann die Metalloberfläche weiter angegriffen werden. Der Titanangriff unter Anwesenheit von Fluorid-Ionen kann nach der Gleichung (3-15) dargestellt werden:



Mit der Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff in der Lösung wird die weitere Oxidation des komplexen Anions zu TiF_6^{2-} , das farblos ist, unterstützt [8].

HF-Konzentration [n]	E' [V]
0,0125	-0,646
0,025	-0,637
0,05	-0,656
0,1	-0,699
0,2	-0,778
0,3	-0,769
0,4	-0,758
0,5	-0,767
0,6	-0,770
0,8	-0,768
1,0	-0,769

Tabelle 3.2 Stationäre Auflösungspotenziale (E') des Titans (bezogen auf die n-Wasserstoffelektrode) in HF verschiedener Konzentration [7].

Das Elektrodenpotenzial wird negativer mit der Auflösung der Oxidschicht, wenn eine Metallprobe in eine Lösung getaucht wird. Weil die Konzentration von Ti(III) in der HF-Lösung durch die Komplexbildung mit der Zeit sich verringert, wird das Elektrodenpotenzial des Titans nach der Nernst-Gleichung (3-7) negativer [8]. Ein Gleichgewichtspotenzial kann weiterhin nicht erreicht werden. Das berechnete Standardpotenzial für die Oxidation des Titans ist durch diesen Mechanismus sehr niedrig.



Aus der Tabelle 3.2 ist ersichtlich, dass mit steigender Konzentration der Säure das stationäre Potenzial negativer wird, weil die Oxidschicht stärker aufgelöst wird. Ab einer Konzentration von 0,2 N wird aber das Potenzial von der Lösungskonzentration unabhängig. Trotzdem steigt die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls mit der Säurekonzentration, wie Straumanis und Cheng [7] zeigten. Diese Steigerung kann nur durch das Aufweiten der Poren der noch vorhandenen Oxidschicht erklärt werden [7]. Diese Poren sind aber bereits so weit erweitert, dass diese keinen Einfluss mehr auf das Potenzial haben (siehe Kapitel 3.2.2.3).

3.2.2.3 Korrosion des Titans nach der Theorie der Lokalelemente

Der Mechanismus der Auflösung des Titans scheint nach Straumanis und Chen [7] in dem Vorhandensein der Lokalelemente – in Verbindung mit dem Entstehen eines mehr oder minder porösen Films auf der Oberfläche des Metalls – zu bestehen.

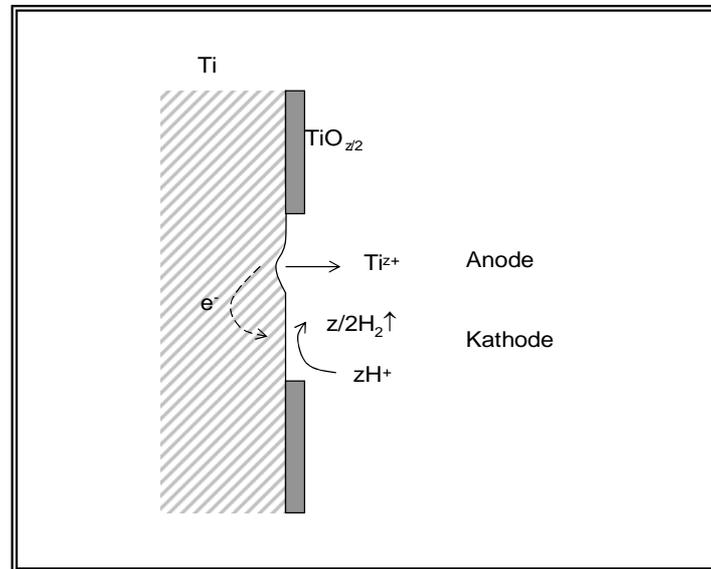


Abb. 3.6 Schematische Darstellung des Vorgangs der Titankorrosion vom Standpunkt der Theorie der Lokalelemente.

Findet eine Titanauflösung statt, so erfolgt diese an Stellen, wo kein Schutzfilm vorhanden ist, resultierend aus der Entstehung der Lokalelemente oder –ströme. Die Kathoden dieser Ströme sind die Stellen niedrigster Wasserstoffüberspannung³ auf der Titanoberfläche und bestehen meistens aus Teilchen eines edleren Elements als Titan [7]. Hier werden die Wasserstoffionen entladen und das Titan löst sich in der Umgebung dieser Stellen oder in den benachbarten Poren. Titanionen können nur schwer in den Oberflächenfilm diffundieren und deshalb löst sich Titan nur an den Stellen, wo kaum Hindernisse für den Übergang von der festen (f) zu der wässrigen (l) Phase (Gleichung (3-17)) bestehen:



Wird durch eine Säure sowohl die Porenweite der Oxidschicht vergrößert (der Widerstand der Lokalelemente verringert) als auch die Anzahl der Poren erhöht, so steigt die Geschwindigkeit der Titanauflösung an.

³ Die Wasserstoffüberspannung stellt den für eine sichtbare Wasserstoffentwicklung aufzuwendenden Mehrbetrag der Spannung im Vergleich zu dem Gleichgewichtspotenzial der Wasserstoff-Teilreaktion an einer mit Platinmohr überzogener Elektrode (die Wasserstoffelektrode) dar [34].

Die Erhöhung des Potentials von Titan, wenn es mit einem Oxidfilm überzogen ist, kann auch durch die Theorie der Lokalelemente erklärt werden. Eine Verschiebung des Potentials zu edleren Werten tritt infolge des Elektronenmangels an den Anodenstellen auf, da die im kathodischen Prozess verbrauchten Elektronen nicht schnell genug durch die Oxidation im festen Metall nachgeliefert werden können. Diese Erhöhung des Potentials ist meistens proportional zu der Stromdichte [7]. Letztere kann zunehmen, wenn das sich lösende Metall mit einem Film überzogen ist, der den Ablauf der Reaktion (3-17) hemmt. Bleiben nur enge Poren im Oberflächenfilm übrig, so ist die Stromdichte in diesen Poren hoch und das Potential des Metalls edel. Je konzentrierter die Säure ist, desto mehr löst sich die Oxidschicht auf; es bilden sich mehr Poren im Oxidfilm und diese werden auch größer. Demzufolge wird das Elektrodenpotential mit höherer Säurekonzentration negativer.

Wenn die Oxidschicht sehr stark aufgelöst wird, so wie im Falle der Aktivierung bei hohen Konzentrationen von Flusssäure (siehe vorheriges Kapitel), dann läuft die Reaktion (3-17) ungehemmt und der potenzialbestimmende Schritt wird die Oxidation am festen Metall:



Das sich einstellende Potential wird somit annähernd unabhängig von der Konzentration der Säure (siehe Kapitel 3.2.1).

3.2.3 Reaktivität der Titanlegierungen

Durch das Zulegieren edlerer Metalle kann die elektrochemische Reaktivität des Titans beeinflusst werden.

Geringe zulegierte Mengen von edleren Metallen können das Elektrodenpotential erhöhen [19, 20]. Somit wird der Angriff auf das Metall verringert.

Bei höheren Mengen können aber die Legierungselemente die Selbstpassivierung des Titans vermindern. In Schwefel- und Salzsäure-Lösungen wird der Korrosionsangriff von Titanlegierungen höher, wenn diese folgende Legierungselemente enthalten: Ag, Be, Al, Nb, Cr, Fe, Co oder Ni [6].

Andere Metalle, wie Mo, Ta, V und Zr, erhöhen den Korrosionswiderstand in nicht oxidierender Umgebung. Titanlegierungen mit 20-30 W% Mo sind außerordentlich beständig in nichtoxidierenden Säuren, aber unbeständig unter oxidierenden Bedingungen [11].

Die Legierungen Ti-6Al-4V und Ti-4Al-4V zeigen in nicht passivierenden Lösungen eine höhere Korrosionsbeständigkeit als Reintitan TiF35, sowie in passivierenden Lösungen einen etwas stärkeren Korrosionsangriff als Reintitan [22].

3.3 Aktivierung des Titans als Vorbehandlung der galvanischen Beschichtung

Um die Wirksamkeit einer Beschichtung für eine bestimmte technische Anwendung zu gewährleisten, wird in allen Einsatzbereichen von beschichteten Werkstoffen gefordert, dass die Schicht mit einer der technischen Anforderung entsprechenden Haftfestigkeit auf das Substrat aufgebracht wird.

Diese Haftfestigkeit wird meistens nur erreicht, wenn die Oberfläche der zu beschichtenden Werkstücke vor der Beschichtung chemisch oder mechanisch vorbehandelt wird.

3.3.1 Einflüsse auf die Haftfestigkeit der Beschichtung

Die Haftung zwischen zwei Werkstoffen hängt prinzipiell von der bestehenden Bindungsenergie zwischen den Atomen beider Werkstoffoberflächen ab [32]. Dabei kann es sich je nach den Bestandteilen des Verbundsystems um eine chemische, eine elektrostatische, eine van der Waals-Bindung oder eine Kombination aus diesen handeln. Die chemische Bindung (zwischen Metallen: metallische Bindung) ist die stärkste unter diesen Kräften.

Damit eine metallische Bindung zwischen Schicht und Grundwerkstoff erreicht werden kann, ist Voraussetzung bei einer Beschichtung, dass die Substratoberfläche sich in einem reinen, sauberen Zustand befindet. Die Grundwerkstoffoberfläche soll von Verunreinigungen (wie z.B. Fettrückstände) sowie von gebildeten Oxidfilmen frei, d.h. *aktiv*, sein. Um eine haftfeste Schicht auf einem Substratwerkstoff auftragen zu können, muss deshalb meist eine Oberflächenvorbehandlung durchgeführt werden.

Die Haftfestigkeit bzw. Adhäsion einer Schicht auf einem Grundwerkstoff wird grundsätzlich durch die Grenzflächenkräfte (Bindungsenergien zwischen den betroffenen Flächen) bedingt [30]. Nach Engell [30] kann man als maximale Haftfestigkeit eines Verbundsystems einen der kleinsten Zugfestigkeit von den beiden Werkstoffen ähnlichen Wert erwarten.

Messungen der Haftfestigkeiten ergeben aber oft geringere Werte, als theoretisch zu erwarten ist [32]. Das heißt, dass die Haftfestigkeit zwischen einer Schicht und dem entsprechenden Substrat von weiteren Faktoren beeinflusst wird.

Zusammenfassend hängt die Haftfestigkeit einer metallischen Schicht auf einem Grundwerkstoff im Allgemeinen von folgenden Faktoren ab:

1. Atom-Atom-Bindungsenergie in der Interfacezone
2. Makrostruktur der Interfacezone (Kontaktfläche)
3. Mikrostruktur der Interfacezone

4. Innere Spannungen in den Oberflächenschichten
5. Deformations- oder Bruchmodus

Diese Faktoren hängen von den Werkstoffen des Verbundsystems aber auch von der Beschichtungstechnik ab und können ferner durch den Prozess der Vorbehandlung beeinflusst werden.

Für die Ausbildung der Haftkräfte zwischen Schicht und Unterlage ist es beim Beschichtungsverfahren erforderlich, dass sich die beiden Oberflächen in ihrer Form aneinander anpassen. Deshalb spielt die Struktur der Interfacezone bei der Haftung zweier Werkstoffe eine wichtige Rolle. Die Haftfestigkeit ist offensichtlich proportional zu der Größe des haftenden Flächenteils [30]. Die Kontaktfläche wird durch die Eigenschaften des Schichtaufbaus und damit durch die Beschichtungstechnik beeinflusst.

Bezüglich der Makrostruktur der Interfacezone können sich verschiedene Typen von **Übergangszonen** von der Schicht zum Grundwerkstoff unterschiedlich auf die Haftfestigkeit auswirken [32]: Ein *mechanischer Übergang* entsteht mit einer aufgerauten Substratoberfläche, die oft durch chemische oder mechanische Vorbehandlungen erzeugt wird. Das Schichtmaterial wird durch das Rauheitsprofil in dem Substratwerkstoff verankert. Damit kommt eine für viele Fälle ausreichende, rein mechanische Haftung zustande. Ein *Diffusionsübergang* entsteht bei gegenseitiger Löslichkeit von Substrat- und Schichtmaterial, wenn diese mit sauberen Flächen unter Erwärmung für längere Zeit während und/oder nach der Abscheidung miteinander in Kontakt sind. Die damit verbundene kontinuierliche Übergangszone wirkt sich sehr positiv auf die Haftfestigkeit aus. Aus diesem Grund wird Titan oft nach der galvanischen Beschichtung wärmebehandelt.

Weiterhin ist die Festigkeit der Interfaceschichten durch die Anpassung der beiden Mikrostrukturen und ihrer Defekte bestimmt. Je besser sich die Gitterstrukturen zweier Werkstoffe anpassen, desto mehr können sich die Atome beider Materialien, die an der Phasengrenze liegen, annähern und desto höher wird ihre Haftung [30].

Ferner addieren sich zu den auftretenden Kräften Spannungen, die in Schicht und Grundmaterial bei der Herstellung des Verbundes oder bei dem chemischen Aufbau der Schicht erzeugt werden. Durch diese inneren Spannungen werden Scherkräfte zur Phasengrenze verursacht, die den Bindungskräften in der Interfacezone zwischen Substrat und Schicht entgegen wirken und somit die Haftfestigkeit beeinträchtigen.

3.3.2 Oberflächenvorbehandlung des Titans

Um eine haftfeste Schicht auf eine Metalloberfläche auftragen zu können, muss diese entfettet und oxidfrei bzw. aktiv sein, damit die für die Haftung verantwortliche metallische Bindung entstehen kann, wie im letzten Kapitel schon erwähnt wurde.

Die Vorbehandlung der Metalle für eine nachfolgende Beschichtung hat deshalb als generelles Ziel die Reinigung und die Oxidentfernung von der Oberfläche.

Die hohe Reaktivität des Titans macht aber die Durchführung einer Beschichtung auf eine komplett reine metallische Oberfläche sehr schwierig. Erstens ist ein aktiver Zustand des Titans, wegen der starken Neigung zur Oxidbildung, schwer zu erreichen. Nach der Entfernung der gröberen Oxidschichten muss die Titanoberfläche mit speziellen Verfahren *aktiviert* werden bzw. in einen möglichst oxidfreien Zustand überführt werden.

Zweitens passiviert das Titan schon bei der Wasserspülung zwischen den Vorbehandlungslösungen und dem Beschichtungsbad, in der Luft bei der Überführung zwischen den Bädern und sogar in demselben Beschichtungsbad. Die Oxidentfernung allein reicht deshalb nicht, um eine haftende Beschichtung zu erreichen: die erneuerte Oxidbildung muss vermieden werden; d.h., der geschaffene *aktive* Zustand muss bis zum Auftragen der Beschichtung erhalten bleiben.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass das Titan für eine nachträgliche Beschichtung mit einem speziellen *Aktivierungsverfahren*, außer der üblichen Reinigung und grober Oxidentfernung, vorbehandelt werden muss. Wenn man das Titan ohne ein solches Spezialverfahren elektrochemisch oder chemisch zu beschichten versucht, erhält man sehr mangelhafte Haftfestigkeiten der aufgetragenen Schicht.

Umfassende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten [51-112] sind durchgeführt worden, um das Titan vor einer galvanischen Beschichtung zu aktivieren und auf diese Weise das Titan haftfest zu galvanisieren. Die Haftfestigkeit war in vielen Fällen jedoch sehr mangelhaft. In anderen Fällen waren die vorgeschlagenen Verfahren nicht reproduzierbar oder sehr schwer kontrollierbar, sowie auch meistens chemisch zu aggressiv.

Über die verschiedenen als *Titanaktivierung* bezeichneten Möglichkeiten, die im Laufe von vielen Jahren deklariert wurden, wird im Kapitel 3.3.2.2 berichtet. Zunächst wird aber im Kapitel 3.3.2.1 die Oberflächenbehandlung von Titanteilen erörtert, die vor der Aktivierung zu erfolgen hat.

3.3.2.1 Entzundern, Beizen und Entfetten von Titanoberflächen

Vor dem Prozess der Aktivierung sollte das zu beschichtende Titanbauteil mit dem Ziel, einen optimalen Oberflächenzustand für die Wirkung der Aktivierungsvorgänge zu erreichen, vorbehandelt werden. Die Metalloberfläche soll gereinigt bzw. entfettet werden und die

groben Oxide, die durch die Verarbeitung vom Material entstehen können, sollen entfernt werden.

Die Reinigung kann in organischen Lösemitteln, die – um einer möglichen Spannungsrisskorrosion⁴ vorzubeugen – keine chlorierten oder ähnlich wirkenden Kohlenwasserstoffe enthalten sollen oder in wässrigen alkalischen Lösungen erfolgen. Da Titan gegen diese Medien beständig ist, werden nur oberflächlich haftende Verunreinigungen abgelöst; die Titanoberfläche selbst wird nicht angegriffen.

Die Bedingungen der Entfernung von Oxiden von Titan und Titanlegierungen sind abhängig von der Art der vorhandenen Zunder- und Reaktionsschichten. Zur Entfernung dicker Oxidschichten (diese bilden sich bei Verarbeitungs- oder Glühtemperaturen ab etwa 600 °C) kommen das mechanische Entzundern (z.B. Sandstrahlen, Schleifen oder Bürsten) oder das Entzundern in Salzschmelzen (vor allem Schmelzen auf Basis von Natriumhydroxid mit oxydierenden und reduzierenden Zusätzen) zur Anwendung [46]. Dünnere Schichten, die bei Temperaturen bis etwa 600 °C gebildet werden, können durch *Beizen* in Säurelösungen beseitigt werden. In vielen Fällen werden mehrere Verfahren kombiniert, z. B. mechanisches Entzundern mit nachfolgendem Säurebeizen.

Durch Säurebeizen wird das Titan gleichzeitig angegriffen. Die dabei folgenden Reaktionen werden in den Kapiteln 3.2.2.1 und 3.2.2.2 (in dem Fall der Anwesenheit von F⁻-Ionen) durch die Reaktionen (3-11) bis (3-16) definiert.

Um die Oxidschichten zu beseitigen und eine neue Oxidbildung möglichst zu vermeiden, werden bei dem Beizen fluoridhaltige Säuren angewendet. Mit dem Ziel, die Wasserstoffaufnahme im Metall zu vermeiden, werden oxidierende Mittel (oft Salpetersäure) zu den Beizlösungen zugegeben (s. Kap. 3.2.2.1). Ein häufig verwendetes Beizbad ist eine wässrige Flusssäure-Salpetersäure-Lösung. Die Zusammensetzung der Lösung kann in weiten Grenzen variiert werden. Um die Wasserstoffaufnahme niedrig zu halten, soll die Salpetersäurekonzentration jedoch etwa zehnmal höher als die Flusssäurekonzentration sein [46, 49]. So ist nach der Norm ASTM B 600 [135] das Titan zu beizen.

⁴ Bei Temperaturen von über 250°C können die Halogene Chlor, Brom und Jod als Halogenid an dem Metall gebunden eine katalytische Beschleunigung der Oxydation verursachen und dadurch bei einer äußeren Spannung zu Korrosion und Rissen führen (Spannungsrisskorrosion) [46]. Bereits geringe Konzentrationen dieser Halogenide können genügen, um diese Erscheinung hervorzurufen. In konzentrierten organischen Lösungen (mit wenig Wassergehalt) können schon geringe Zusätze an Halogeniden bei Raumtemperatur zu Spannungsrisskorrosion führen [46]. Die Entstehung von auf der Titanoberfläche verbleibenden Halogenidfilmen aus der Zersetzung der Lösungen muss vermieden werden. Eine Zersetzung der Lösungen kann mit Stabilisatoren vermindert werden.

Um die Beizsprödigkeit und eine Spannungsrisskorrosion zu vermeiden, erfolgt das Beizen und das Entzundern in vielen Fällen mehrstufig. Im Anhang A1 sind übliche Beiz- und Entzunderungsverfahren dargestellt.

Weiterhin werden auch elektrolytische Verfahren zum Entzundern und zum Beizen verwendet. In der Regel beginnen diese mit kathodischen Prozessen, wobei die Oxide reduziert werden, und anschließend werden anodische Verfahren angewandt, wobei dann das Titan durch Oxidation angegriffen wird.

3.3.2.2 Titanaktivierung (Aktivierung der Titanoberfläche)

Zahlreiche Titanaktivierungsverfahren mit dem Ziel, eine *haftfeste* galvanische Beschichtung auf Titan und Titanlegierungen auftragen zu können, sind, wie schon erwähnt, entwickelt worden.

Behandlungen in Flusssäurelösungen sollen *relativ* oxidfreie Titanoberflächen generieren; dennoch ermöglichen diese Verfahren keine haftende nachfolgende Beschichtung [60]. Chemische sowie elektrochemische Behandlungen (anodische, kathodische und mit Wechselstrom) in verschiedenen komplexeren Lösungen (*Aktivierungslösungen*), die das Titan in sehr aktive Zustände versetzen, sind untersucht und angewendet worden (s. Anhang A2 und A3). Fluoridhaltige saure Lösungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Ethylenglycol oder Essigsäure auch mit Zusätzen von Oxidationsmitteln wie Salpetersäure oder Chromsäure (um eine Wasserstoffaufnahme wegen des starken Angriffes zu vermeiden), in vielen Fällen mit sehr niedrigem Wassergehalt, kommen hier in Frage. Auch konzentrierte, heiße Salzsäure sowie Schwefelsäure, die das Titan zu sehr negativen Potenzialen verschieben, sind als Aktivierungslösungen diskutiert worden. Durch den chemischen und elektrochemischen Angriff wird außer der Oxidschicht auch das Metall aufgelöst (siehe Kapitel 3.2).

Die Aktivierung des Metalls soll noch bis zu der galvanischen Beschichtung aufrechterhalten werden. Mit dem Ziel wurden, in Kombination mit den genannten Ätzlösungen, verschiedene Verfahren entwickelt. Beschichtungsbäder aus fluoridhaltigen Lösungen wurden vorbereitet, um das Titan „in-situ“ im Beschichtungsbad vor dem Galvanisieren chemisch oder anodisch zu aktivieren [51, 58, 60, 66, 72, 76, 89, 93]. Wenn man unmittelbar nach der Aktivierung in der Aktivierungslösung galvanisiert, hat das Titan weniger die Möglichkeit zu passivieren. Andererseits ist die Entstehung von schützenden Schichten auf der Titanoberfläche, wie z.B. Titanfluoridschichten [60, 79], in einigen Aktivierungslösungen erwiesen worden. Diese Filme schützen den Werkstoff vor einer Oxidation bis zum Beschichtungsbad und erst dort werden diese aufgelöst. Zinküberzüge haben auch als Zwischenschutz bis zum eigentlichen Beschichtungsbad gedient, in dem diese sich dann auflösen [67].

Andere in den Aktivierungslösungen entstehenden Schichten dienen als haftvermittelnde Zwischenschichten. Dies ist der Fall bei Titanhydridschichten (bläulich-graue Schichten), die

in nicht oxidierenden Medien gebildet werden können. Diese dünnen Schichten schützen das Titan vor Oxidation und begünstigen auch die Haftung der Beschichtungen, die darauf aufgetragen werden [80, 82, 85, 92, 101-103]. Das TiH_2 bildet nach Jingshuang [102] ein elektrisch energetisches Band, welches die Bindungen mit dem Grundwerkstoff und die Beschichtung ermöglicht. Hydridschichten wurden auch durch Behandlungen mit heißen Gasen erzeugt [82].

Metallschichten können auch als Zwischenschichten die Haftfestigkeit verbessern. Dies trifft zu, wenn das Gitter des Metalls der Zwischenschicht auf den Gittern von Schicht und Unterlage eine bessere Passung findet, als diese beiden Gitter unmittelbar aufeinander (siehe Kapitel 3.3.2.1).

Weigel [79] hat sich in seiner Forschung – um haftfeste galvanische Beschichtungen auf Titan zu erhalten – auf zahlreiche Potenzialmessungen in verschiedenen Aktivierungslösungen und Beschichtungsbädern fokussiert. Die negativsten Werte für die drei untersuchten Titanwerkstoffe (ca. – 1100 mV, gegen gesättigter Kalomelektrode, mit $E = 245$ mV [39]) erhielt Weigel mit einer Kombination von Flusssäure und Essigsäure. Potenzialmessungen beim nachfolgenden Eintauchen in destilliertes Wasser zeigten, dass die Titanlegierungen auch nach ausreichender Spülung aktiv bleiben. Man schloss auf eine Deckschicht aus Titanfluorid, welche das Titan im Wasser aktiv hält. Mischungen aus Flusssäure und Essigsäure oder Ethylenglycol werden oft für eine Titanaktivierung angewendet [51, 56, 60, 67, 76, 90, 100, 104].

In Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Titan erst bei sehr hohen Konzentrationen aktiver (siehe Abb. 3.5). Bei höheren Temperaturen wird das Titan schon bei niedrigen Konzentrationen chemisch aktiv. Weigel [79] hat vorgeschlagen, das Titan in einer relativ konzentrierten Salzsäurelösung bei 110°C zu aktivieren und dann, ohne Zwischenspülung – um die Passivierung in Wasser zu vermeiden –, in einem Salzsäure-Nickelchloridbad zu beschichten.

Durch die chemischen und elektrochemischen Angriffe (auch *Ätzen* genannt) im Falle der Aktivierung wird außerdem die Titanoberfläche aufgeraut [46], wodurch eine verbesserte Haftfestigkeit der abgeschiedenen Metallschicht erreicht werden soll (siehe Kapitel 3.3.2.1). Korngrenzen, Ausscheidungen oder bestimmte Phasen einer Legierung verhalten sich chemisch unterschiedlich im Vergleich zum Gesamtwerkstoff. Durch eine definierte Potenzialeinstellung bzw. Aktivität einer Aktivierungslösung ist es daher möglich, die unedlere Phase, das Korn oder die Ausscheidung selektiv herauszulösen [1]. Bei Legierungen wird der selektive Angriff durch die verschiedenen Legierungselemente und deren unterschiedliche Verteilung in dem Werkstoff ermöglicht. Diese bevorzugte

Herauslösung von unedleren Bestandteilen des Werkstoffes erzeugt eine bestimmte Oberflächentopographie, die von der Legierungsart abhängig ist. Diese Oberflächenstruktur ermöglicht dann die mechanische Verankerung der galvanischen Beschichtung. Bei der Cr^{6+} -haltigen Aktivierung nach Thoma (angewendet in der Triebwerksindustrie) wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse nachgewiesen, dass nach der Behandlung in der Flusssäure/Chromsäure-Lösung die unedlere Phase der Titanlegierungen (bei den meisten Werkstoffen die aluminiumreiche α -Phase) herausgelöst wird [1].

Mit dem Zweck, die Oberflächenrauigkeit zu erhöhen, um eine bessere Haftung des Überzugs zu generieren, wird das Titan in vielen vorgeschlagenen Aktivierungsverfahren abrassiv gestrahlt [89, 90, 91, 96, 99, 109], meistens mit Al_2O_3 -Partikeln, wie z.B. entsprechend des Thoma-Verfahrens [1, 3, 4].

Abschließend wird oft nach erfolgter Beschichtung das Titan wärmebehandelt, um die Haftfestigkeit durch eine Interdiffusion des Überzugs und des Grundwerkstoffs (siehe Kapitel 3.3.2.1) zu erhöhen.

Nr.	Methode	Vorgehensweisen
1	Oxidentfernung und Potentialeinstellung des Titans (eigentliche „Titanaktivierung“)	- Chemisches oder elektrochemisches Ätzen (evtl. ohne Zwischenspülung vor der Beschichtung) - Chemisches oder elektrochemisches Ätzen "in-situ" im Beschichtungsbad (auch in Salzschnmelzen)
2	Ersatz der Oxidschicht durch eine andere Schicht:	
	2.I Nur schützende Schicht Auflösung der Schicht im Beschichtungsbad (z.B. Titanfluoridschicht)	- Chemisches oder elektrochemisches Ätzen
	2.II Schützende und haftungsvermittelnde Schicht.	
	2.II.I Titanhydridschichten	- Chemisches oder elektrochemisches Ätzen - Behandlung mit heißen Gasen
	2.II.II Metallische Zwischenschichten	- Chemische oder elektrochemische Beschichtung
3	Aufräumung der Oberfläche	- Chemisches oder elektrochemisches Ätzen - Abrassives Strahlen
4	Wärmebehandlung als Nachbearbeitung	In der Luft oder in einer "stillen" (Ar , H_2 , N_2) Atmosphäre, bei $T = 400\text{-}700\text{ °C}$

Tabelle 3.3 Zusammenfassung der diskutierten Methoden, um das Titan haftfest zu galvanisieren.

Alle die genannten Methoden, um das Titan haftfest zu galvanisieren, sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst. Diese Methoden sowie die verschiedenen Vorgehensweisen werden oft in unterschiedlichen Schritten bei den angewendeten Aktivierungsverfahren kombiniert.

Die chemischen und elektrochemischen Behandlungen werden üblicherweise mehrstufig durchgeführt. Die ersten Schritte werden normalerweise als *Ätzschritte* bezeichnet. Jedoch sind alle diese Behandlungen eigentlich Ätzverfahren (Angriffe durch chemische Lösungen).

Die chemischen und elektrochemischen Behandlungen sind hier folgendermaßen erfasst:

- a) Ätzen in F⁻-haltigen, sauren Lösungen (mit oder ohne Oxidationsmitteln)
- b) Ätzen in heißen, konzentrierten, nicht F⁻-haltigen Säuren
- c) Anodisches Ätzen in F⁻-haltigen, sauren Lösungen
- d) Anodisches Ätzen in heißen, konzentrierten, nicht F⁻-haltigen, sauren Lösungen
- e) Anodisches Ätzen in NaOH od. Methanol
- f) Kathodisches Ätzen in F⁻-haltigen, sauren Lösungen
- g) Kathodisches Ätzen in nicht F⁻-haltigen sauren Lösungen
- h) Kathodisches Ätzen in NaOH
- i) Behandlung mit Wechselstrom in F⁻-haltigen, sauren Lösungen
- j) Behandlung mit Wechselstrom in HCl

Das Beschichten in nicht wässrigen Lösungen, wie z.B. in geschmolzenem Zinn oder Aluminium, wurde als Aktivierungsverfahren untersucht, bei dem eine Passivierung durch Wasser vermieden wird [54, 74]. Diese Methode ist für industrielle Anwendungen resultierend aus dem hohen technischen Aufwand uninteressanter.

In dem Anhang A2 findet man eine Reihe von Verfahren, die vor Thoma 1982 [1, 3, 4] zur Titanaktivierung entwickelt wurden (inklusive der Weigel-Verfahren). Viele der Verfahren konnten nur eine schwache Haftung der Beschichtung oder eine nicht reproduzierbare Haftfestigkeit aufzeigen [52]. Bei anderen Technologien konnte eine ausreichende Haftfestigkeit nur durch eine nachträgliche Diffusions-Wärmebehandlung erzielt werden. Außerdem sind viele der Verfahren technisch schwer umsetzbar, wegen hoher Badtemperaturen, aggressiver Medien, schneller Badzersetzung und problematischer Prozesskontrolle. Letztlich sind viele der im Anhang A2 dargestellten Verfahren elektrochemische Behandlungen, was eine ungleichmäßige Aktivierung bei heterogenen Bauteilgeometrien verursacht.

In der Norm ASTM B481-68 (2003) „Recommended Practice for Preparation of Titanium and Titanium Alloys for Electroplating“ werden drei verschiedene Verfahren vorgeschlagen:

- Chemisches Ätzen in HF + Na₂Cr₂O₇ (Missel [62, 63])
- Anodisches Ätzen in konzentrierter Lösung aus HF + Ethylenglycol (Colner [56])
- Mechanisches Ätzen durch flüssiges abrasives Strahlen

In einem deutschen Unternehmen im Triebwerksbau wurde in den achtzig Jahren das Cr⁶⁺-haltige Aktivierungsverfahren von Thoma 1982 (mit berichteten Haftfestigkeiten von 70 bis 110 N/mm² [1]) eingesetzt. Die *Naval Aviation Depot* (NADEP) (Nord Carolina) ermittelte Haftfestigkeiten mit einem Mittelwert von 138 N/mm² durch diese Aktivierung und übernahm ebenso das Verfahren [52].

Nachdem 1982 das Thoma-Verfahren entwickelt wurde, wurde nach einer verbesserten Titanaktivierung weiter geforscht, die eventuell eine metallische Bindung zwischen dem Titan und der Schicht bewirken konnte. Im Anhang A3 werden die in der Literatur recherchierten Verfahren dargestellt. Alle diese Verfahren basieren auf den schon erwähnten Methoden und Vorgehensweisen, um das Titan haftfest zu galvanisieren. Die verwendeten chemischen Lösungen bestehen aus Kombinationen der üblichen für Titan angewendeten Aktivierungssubstanzen. Dimethylformamid und H₂O₂ (letzteres als Komplexbildner und Oxidationsmittel) werden hier auch eingesetzt.

Die Verfahren aus Anhang A3, die entwickelt wurden, um hohe Haftfestigkeiten zu erreichen, sind: [95], [96], [97], [99], [100], [101-103], [104]. Diese Aktivierungen stellen Ersatzmöglichkeiten für die in der Triebwerksindustrie bisher verwendete Cr⁶⁺-haltige Titanaktivierung dar.

3.3.2.3 Auswahl einer neuen Cr⁶⁺-freien Titanaktivierung

Von den neuesten entwickelten Verfahren, um eine hohe Haftfestigkeit der Beschichtung zu erreichen (s. Anhang A3), benötigen einige Technologien eine Aufrauung der Titanoberfläche durch ein abrasives Strahlen oder eine Diffusions-Wärmebehandlung. Diese beiden Verfahrensschritte möchte man in der neuen Titanaktivierung vermeiden (s. Kap. 2.1).

Die Verfahren von Turner [95] und Jingshuang [101-103] basieren auf Lösungen bestehend im Wesentlichen aus Dimethylformamid, das toxisch ist. Außerdem erreichen die von Jingshuang berichteten Haftfestigkeiten nicht die Werte der aktuellen Aktivierung der Triebwerksindustrie [1, 3, 4]. Demzufolge werden diese beiden Verfahren als möglicher Substituent für die Cr⁶⁺-haltige Aktivierung ausgeschlossen.

Das Verfahren von Temprano und Artéro [97] ist für das Titan T40 geeignet. Wenn dieses mit anderen Verfahren verglichen wird, vor allem mit den Studien und dem HCl-Prozess nach Weigel [79] (siehe Anhang 2), kann man erwarten, dass diese Aktivierung für Titanlegierungen ebenso nicht geeignet ist.

Eine weitere Recherche bei Firmen des Bereiches der Galvano- und Oberflächentechnik hat als Ergebnis eine neue Aktivierungslösung der Firma HSO (Herbert und Schmidt Oberflächentechnik GmbH & Co. KG) aus Solingen geliefert. Diese Lösung ist bisher in der Industrie noch nicht eingesetzt worden. Entsprechend unserer Diskussionen mit der Firma HSO soll der Prozess der Titanaktivierung folgendermaßen ablaufen:

- 1- Ätzen in der *HSO-Aktivbeizlösung*, pH=1,7-1,8, 70°C, 10 min
- 2- Ätzen (bzw. *Aktivierung*) in 50 W% H₂SO₄, 30-50°C, 5-10 s
- 3- Beschichtung in einem chloridsauren Nickel-Strike-Elektrolyten, um eine haftfeste Aktivnickelschicht aufzubringen.

Die *HSO-Aktivbeizlösung* besteht aus HBF₄ und NaNO₃, analog einer Aktivierungslösung, die von Hartshorn [88] (siehe Anhang 2) bereits verwendet wurde, mit der man aber sehr schwache Haftfestigkeiten (nach [51]) erreichte. Bei dem Hartshorn-Verfahren wird die Behandlung mit der Lösung bei 80°C durchgeführt und anschließend wird das Titan mit HCl geätzt.

Obwohl die Prozesstemperatur mit der genannten HSO-Aktivbeizlösung zu hoch bzgl. der Anforderungen der Triebwerksindustrie ist, ist das Verfahren einfach, nicht aggressiv, nur chemisch bedingt und bedarf keiner Wärmebehandlung. Lösungen ähnlicher Zusammensetzung wie jene HSO-Aktivbeizlösung wurden bisher bzgl. einer Titanaktivierung wenig untersucht. Aus diesen Gründen und obwohl das Verfahren von Hartshorn keine guten Haftfestigkeiten der Beschichtung erzielte ist diese HSO-Aktivbeizlösung als Basis für eine intensivere Forschung und Entwicklung eines optimalen Aktivierungsverfahrens denkbar. Das diskutierte Verfahren bildet somit den Ausgangspunkt der in dieser Arbeit dargestellten Entwicklungen.

4 VORGEHENSWEISE UND METHODEN

4.1 *Untersuchte Werkstoffe und Beschichtungen*

4.1.1 **Werkstoff**

Die vorliegende Forschungs- und Entwicklungsarbeit für eine neue Titanaktivierung basiert hauptsächlich auf der Titanlegierung Ti-6Al-4V. Diese ist zurzeit eine der gebräuchlichsten Titanlegierungen im Triebwerksbau (siehe Kapitel 3.1.2) und die häufigste, die in der Triebwerksindustrie galvanisch beschichtet wird.

Die für Ti-6Al-4V (Ti64) entwickelte Cr(VI)-freie Titanaktivierung wurde zusätzlich bzgl. zweier weiteren Legierungen (Ti6242 und IMI834) untersucht und für den jeweiligen Werkstoff optimiert.

Die chemische Zusammensetzung der betreffenden Titanlegierungen ist im Anhang A4 dargestellt.

Im Anhang A5 findet man eine kurze Beschreibung dieser Legierungen bzgl. deren Einsatz im Triebwerksbau.

Für die Entwicklungsversuche wurden Titanproben aus gewalzten Blechen in 50x100 mm Größe zugeschnitten (mit 1 mm Stärke bzgl. Ti64 und mit 1,5 mm Stärke bzgl. Ti6242). Diese Bleche werden als Testproben zur Prozesskontrolle der chemischen Verfahren in der Triebwerksindustrie verwendet. Das Material weist ein globulares Gefüge auf.

Bei IMI834 konnte nur Rundmaterial zur Verfügung gestellt werden, aus welchem Scheiben mit 80 mm Durchmesser und 2 mm Stärke zugeschnitten wurden. Dieses Material weist ein bimodales Gefüge auf

Die Triebwerksbauteile aus Titan besitzen ein bimodales Gefüge (Gefüge mit einem Anteil von globularem – primärem – α in einer Matrix aus lamellar angeordnetem α und β -Phasen). Die Proben zu Ring-Scheruntersuchungen (siehe Kapitel 4.2.2) wurden aus Titanstangen mit diesem Gefüge hergestellt. Somit konnten die Haftfestigkeiten ermittelt werden, die auf den Triebwerksbauteilen erzielt werden.

Oberflächenbeschaffenheit

Die gewalzten Bleche wurden geschliffen, um die Walzhaut (dicke Oxidschicht, die bei dem Verarbeitungsprozess entsteht) abzutragen. Die zugeschnittenen Scheiben wurden gedreht, um entstehende Späne abzuheben und eine gleichmäßige Oberfläche zu generieren. Diese Oberflächenbeschaffenheit der Testproben entspricht dem Oberflächenzustand der Bauteile vor dem Beschichtungsprozess.

Die durch die genannten Bearbeitungsverfahren erhaltenen Oberflächenmikrostrukturen sind in den nachfolgenden REM-Aufnahmen wiedergegeben:

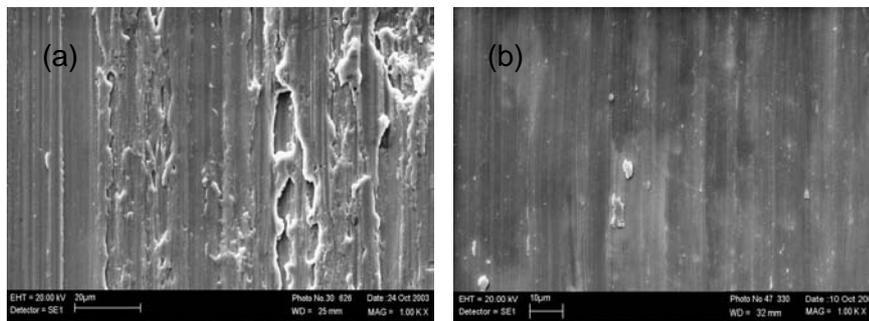


Abb. 4.1 (a) Geschliffene Oberfläche. (b) Gedrehte Oberfläche.

Die Titanoberfläche weist nach den Bearbeitungsprozessen, vor allem nach dem Schleifen, Verformungen auf. Ursachen dafür sind die geringe Scherfestigkeit, die geringe Wärmeleitfähigkeit – die zu starker örtlicher Überhitzung führen kann – sowie die Neigung des Titans in kurzer Zeit zu verschweißen [46]. Durch das Werkzeug wird zunächst entlang des Werkstücks ein Teil des Titans vorgeschoben und komprimiert, wodurch sich eine hohe Temperatur entwickelt, die in diesem Bereich die Neigung zur Verformung und zum Abscheren fördert. Das abgescherte Stück schweißt dann mit dem nächsten geschliffenen Bereich zusammen. So entwickeln sich die beobachteten Verformungen und Gefügeveränderungen, die gehärtete Zonen auf der Metalloberfläche bilden.

4.1.2 Beschichtungen

Die Beschichtung der aktivierten Titanproben für die Realisierung der Haftfestigkeitstests wurde stets mit einem handelsüblichen Nickel-Sulfamat-Bad durchgeführt (s. Zusammensetzung im Anhang A6). Diese ist eine in der Triebwerksindustrie meist für Titan angewendete galvanische Beschichtung. Zudem wird diese immer als Zwischenschicht unter Chemisch-Nickel-Schichten und Co/Chromoxid-Dispersionsschichten aufgebracht. Sulfamatnickel als Zwischenschicht verbessert das Anrissverhalten von spröden Schichten [115].

4.2 Haftfestigkeitstests

Damit eine schnelle und unmittelbare Beurteilung der mit einer getesteten Aktivierung erzielten Haftfestigkeit – zwischen Titan und Nickel-Schicht – durchführbar ist, wurden die Titanproben – jeweils mit analoger Schichtdicke – beidseitig beschichtet und qualitativ geprüft.

Auf diese Weise konnte man Aktivierungsverfahren mit ungenügenden Ergebnissen (bzgl. der erreichten Haftung) sofort ausschließen. Nur die Beschichtungen, die den qualitativen Test erfüllten, wurden anschließend quantitativ getestet.

4.2.1 Qualitative Tests

In der ASTM B571-97 [116] wird die Vorgehensweise für verschiedene qualitative Haftfestigkeitstests bzgl. metallischer Beschichtungen definiert. Diese Tests sind dafür geeignet, Haftfestigkeiten zu evaluieren, die kleiner als die Haftung sind, die einer „perfekten“ Bindung entspricht (also Haftfestigkeiten, bei denen keine metallische Bindung stattfindet). Die qualitativen Tests ermöglichen es, zwischen ausreichenden (bei keinem Versagen der Schicht) und nicht ausreichenden Haftfestigkeiten (beim Versagen der Schicht) zu unterscheiden. Ob eine Haftung für eine bestimmte Anwendung der Beschichtung ausreichend oder unzureichend ist, hängt von den funktionalen Herausforderungen bei der Zielanwendung ab und soll durch einen den Anforderungen entsprechenden Test geprüft werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden Blechbiege-, Feil- und Abziehtests auf Titanproben durchgeführt, um eine erste Auswahl der Aktivierungsverfahren vor den quantitativen Tests zu treffen. Um eine einfache und schnelle Beurteilung zu ermöglichen, wurden die Tests auf folgende Weise durchgeführt:

Blechbiegetest

Beschichtete Bleche wurden auf Verformung geprüft, indem man diese um 90° bog. Bei schlechter Haftfestigkeit platzte die Beschichtung von dem Blech ab oder es entstanden Risse in der Schicht.

Feiltest

Eine Kante der beschichteten Probe wurde abgefeilt. Bei nicht ausreichenden Haftfestigkeiten löste sich die Schicht dabei sehr leicht von der Probe. Bei den besten Haftfestigkeiten blieb die Kantenoberfläche unverändert, d.h. die Beschichtung trennte sich sehr schwer von der Probenfläche ab und es bildeten sich keine Risse in der Schicht.

Abziehtest

Von der Probenkante durch das Feilen abgetrennte Schichtstücke wurden mit einer Pinzette manuell abgezogen (die Breite der abgezogenen Schichtstreifen muss gleich sein, um die Haftfestigkeiten vergleichen zu können). Durch diesen Test wurde die Haftfestigkeit nur abgeschätzt. In der Praxis ist dies eine einfache Weise, um ein Gefühl bzgl. des Ausmaßes der Haftung zu erhalten.

4.2.2 Quantitative Tests

Abziehtest

Auf einer, mit einer definierten Schichtdicke beschichteten Blechprobe werden zwei Streifen der Schicht mit einer definierten Breite freigeätzt (siehe Abb. 4.2). Diese Streifen werden mit einer Zugprüfmaschine unter konstanter Geschwindigkeit abgezogen. Die Kraft, die verwendet wird, um einen Streifen abzuziehen, wird kontinuierlich detektiert. Ein Mittelwert der Kraft wird für jeden Streifen ermittelt. Die Haftfestigkeit wird in N/mm angegeben.

$$\text{Haftfestigkeit}_A = \frac{F_A}{b_A} \quad (4-1)$$

mit Haftfestigkeit_A: Haftfestigkeit durch den Abziehtest ermittelt [N/mm]

F_A: Abzugskraft [N]

b_A: Breite des abgezogenen Streifens [mm]

Der Probekörper wird in eine Einspannvorrichtung eingelegt. Der Metallstreifen wird mit einer ziehenden Klemme der Zugprüfmaschine eingespannt, die wiederum mit dem Kraftmesser verbunden ist. Die Einspannvorrichtung (siehe Anhang A7) muss so konstruiert sein, dass die Zugrichtung sich während der gesamten Prüfung immer wieder frei einstellen kann. Die Zugkraft muss in einem Winkel von $(90 \pm 5)^\circ$ zur Probenfläche angreifen (DIN 53 494). Dies wird mit folgender Vorrichtung erreicht: An der stehenden Klemme der Zugprüfmaschine wird ein Gehänge befestigt, zwischen dessen unteren Quertraversen zwei in Kugellagern laufende Rollen so montiert sind, dass der Probekörper während des Abziehens des Metallfilmes über die Rollen laufen kann (s. Anhang A7).



Abb. 4.2 Blechprobe mit zwei gefrästen Streifen nach dem Abziehtest.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, müssen zum einen der Probengrundwerkstoff sowie auch die abzuziehenden Streifen jeweils die gleichen Maße haben.

Nach DIN 53 494, „Galvanische Überzüge – Prüfung von galvanisierten Kunststoffteilen – Bestimmung der Abzugskraft“ [117] ist die Abzugskraft der Metallschicht eines galvanisierten Kunststoffteiles mit einer bestimmten Beschaffenheit des Probekörpers (Dicke des Grundwerkstoffes und Dicke, Breite und Länge der abzuziehenden Schicht) sowie die Geschwindigkeit des Abziehens zu messen. Abweichungen von dieser Norm müssen vereinbart werden und die Messbedingungen müssen im Prüfbericht angegeben werden. Die Dicke des Probekörpers muss außerdem groß genug sein, damit während der Messung keine merkliche Durchbiegung eintritt, was die Ergebnisse verfälschen würde.

Die in der vorliegenden Arbeit angewendeten Messbedingungen wurden entsprechen der untersuchten Materialien und den entsprechenden Festigkeiten sowie nach der vorhandenen Prüfvorrichtung ausgewählt. Die maximale, messbare Kraft der verwendeten Kraftmessdose betrug 20 N. Erste Messungen wurden an galvanisierten Blechen mit 20 µm Schichtdicke durchgeführt. Dabei wurden 10 mm breit gefräste Streifen von der Schicht abgezogen. Als die Haftfestigkeit bei späteren Versuchen anstieg, musste die Schichtdicke auf 40 µm erhöht werden. Somit wurde ein Zerreißen der Schicht während der Messung vermieden. Die Streifenbreite musste zudem auf 5 mm reduziert werden, damit die vorhandene Kraftmessdose von 20 N für das Abziehen genügte.

Die Haftfestigkeiten, die aus den Abzugskräften von Schichten unterschiedlicher Breiten berechnet werden, sind – nach Gleichung (4-1) – vergleichbar.

Abzugskräfte, gemessen an Probekörpern mit unterschiedlichen Beschichtungsdicken, sind nur bedingt vergleichbar [117]. Diese können jedoch für orientierende Untersuchungen nach folgender Näherungsgleichung auf Kräfte, die 40 µm-Schichtdicken entsprechen, umgerechnet werden [117]:

$$F_A = F_A' + (40 - s_2) \cdot 0,4 \quad (4-2)$$

mit F_A' : Abzugskraft bei einer Schichtdicke $s_2 = (40 \pm 4) \mu\text{m}$ [N]
 s_2 : Schichtdicke [μm]

Ring-Scher-Test

Bzgl. der Aktivierungen, die die besten Haftfestigkeiten (mit dem Abziehtest gemessen) erzielten, wurden die Haftungen der Beschichtungen durch einen Ring-Scher-Test ermittelt.

Auf einer zylindrischen Titanprobe werden zwei Streifen beschichtet (vorher wird die Probe mit Lack für eine selektive Galvanisierung abgedeckt). Diese Streifen werden zu einer

bestimmten Breite und Dicke gedreht und am Rand der Probe durch einen Hohlraum getrennt, wie in Abbildung 6.4 dargestellt wird.

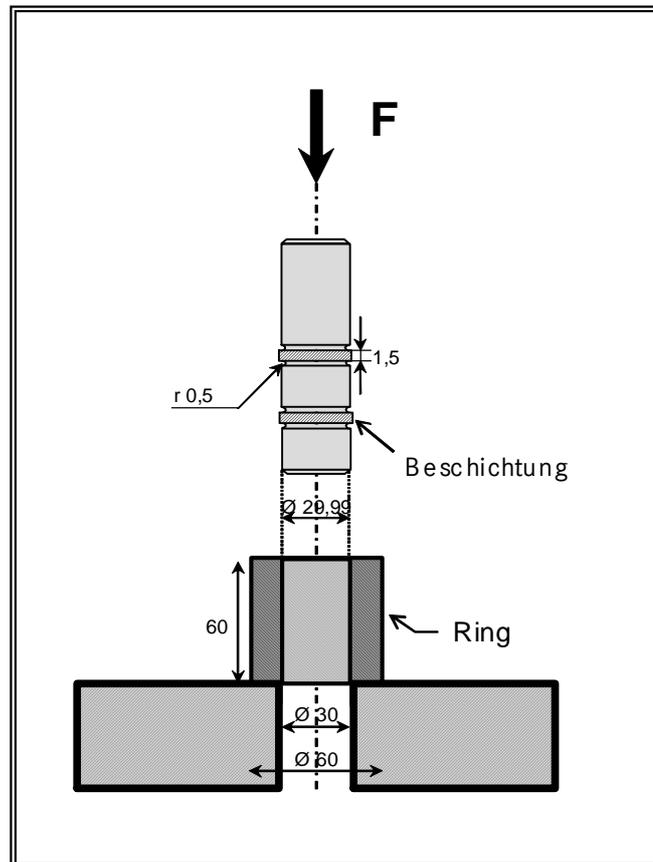


Abb. 4.3 Aufbau des Ring-Scher-Tests. Maße in mm.

Die so gefertigte Probe wird durch einen an die Probe angepassten und gehärteten Ring geführt. Die Beschichtungsstreifen werden auf diese Weise von der Probe abgeschert. Gemessen wird die Kraft, die dabei verwendet wird, um ein Beschichtungsring von dem Grundwerkstoff abzutrennen. Die Haftfestigkeit wird in N/mm^2 angegeben.

$$\text{Haftfestigkeit}_R = \frac{F_R}{A_R} \quad (4-3)$$

mit: Haftfestigkeit_R: Haftfestigkeit durch den Ring-Scher-Test ermittelt [N/mm^2]

F_R : Scherkraft [N]

A_R : Fläche der abgescherten Schicht

Die Abmaße der Testproben sind in der Abb. 4.3 angegeben.

4.3 Durchführung der Ätz- bzw. Aktivierungsversuche

Es wurden immer zwei Liter der Behandlungslösungen (Ätz-, Aktivbeiz- bzw. Aktivierungslösungen) angesetzt. Die Badströmung wurde mit 6x40 mm Magnetrührern erzeugt und die Badtemperatur wurde mit Hilfe von Heizbädern eingestellt. Bei den Versuchen bei Raumtemperatur wurde eine zu starke Erwärmung der Lösung durch 20°C-Wasserbäder vermieden. Die Temperatur wurde somit durch die Reaktionsenergie um nur maximal 5°C erhöht. Diese Temperaturerhöhung wurde nur bei den zwei Vorätzversuchen erreicht, bei denen der Metallabtrag am höchsten war.

Die Lösungen wurden einen Tag vor den jeweiligen Versuchen vorbereitet und an der Luft offen stehen gelassen. Auf diese Weise hatten die Lösungen Sauerstoff adsorbiert, was der realen Situation in der Produktion nahe kommt. Der Sauerstoff reagiert mit den dann oxidierten Titan nach der Gleichung (3-13).

Die Versuchsproben wurden beginnend in einer alkalischen Lösung gereinigt, dann mit Wasser abgespült und mit einer Pressluftpistole abschließend getrocknet.

4.4 Kinetikermittlung

Um Kinetikermittlungen durchführen zu können, wurde jeweils ein Titanblech bei jeder der untersuchten Zeiten und mit jeder der untersuchten Lösungszusammensetzungen, Temperatur und Badbewegung behandelt. Die Kinetikermittlung wurde für jeden Schritt des Aktivierungsverfahrens durchgeführt (es wurden also *Vorätz-, Kristallisations- und Aktivierungsversuche* realisiert).

Vor dem Aktivbeizen wurden die Probebleche immer vorgeätzt (15 min in 208 g/l HNO_3 + 16 g/l HF, bei 20°C und 150 min^{-1}), um bei einem Metallabtrag von ca. 15 μm eine gleichmäßige Metalloberfläche zu erhalten.

Vor der Aktivierung wurden die Bleche wie oben definiert vorgeätzt und in der HSO-Lösung bei 50°C 10 Minuten aktivbeizt.

Für die Kinetikermittlung stand eine Präzisionswaage (LP3200D der Firma Sartorius) mit drei Dezimalstellen zur Verfügung.

4.4.1 Bestimmung des Metallabtrages bei dem Vorätzen

Der Metallabtrag wurde ermittelt, in dem der Gewichtverlust der Titanprobe nach der Behandlung bestimmt wurde.

4.4.2 Bestimmung der Kristallbildung und des Metallabtrages beim Aktivbeizen

Das Kristallwachstum (s. dazu Kap. 2.2 und 5.2) wurde ermittelt, in dem nach dem Aktivbeizen die Kristalle des Probebleches aufgelöst wurden. Durch den Gewichtsunterschied vor und nach der Kristallauflösung kann man das gebildete Kristallgewicht ermitteln. Dabei kann man gleichzeitig den Metallabtrag bestimmen, in dem man die Blechgewichte nach der Kristallauflösung und vor dem Aktivbeizen vergleicht.

Die Auflösung der Kristalle erfolgte in heißem Wasser (zwischen 50° und 60°C), unter Rühren über eine Zeit von 1-1,5 Stunden, bis sich das Blechgewicht nicht mehr veränderte. Das Kryolith löst sich zwar in Wasser bei 25°C nur schwer (0,42 g Kryolith pro l Wasser), jedoch werden bei 100°C 1,35 g/l aufgelöst [118]. Eine zu hohe Temperatur bei der Auflösung musste aber vermieden werden, da sich sonst dickere Oxidschichten auf dem Metall bildeten, die die Gewichtsermittlung beeinflussen konnten. Durch REM-Untersuchungen wurde bestätigt, dass nach der Auflösung bei 50-60°C keine Kristalle mehr auf den Blechen vorhanden waren (s. z.B. Anhang A24 und A34).

4.4.3 Bestimmung des Metallabtrages bei der Aktivierung

Um den Metallabtrag bei der Aktivierung bestimmen zu können, muss das vorhandene Kristallgewicht auf dem Blech bekannt sein. Infolgedessen wurden jeweils zwei Bleche vorgeätzt und aktivgebeizt. Von einem Blech wurde das Kristallgewicht ermittelt. Die zweite Probe wurde aktiviert. Das aktivierte Blech wurde danach in warmem Wasser behandelt, um die eventuell noch vorhandenen Kristalle aufzulösen. Mit dem zuletzt ermittelten Gewicht dieser Probe konnte der Metallabtrag bestimmt werden.

4.5 Rauigkeit

Es wurde die mittlere Rauigkeit R_a (Definition folgt) der behandelten Bleche nach jedem Aktivierungsschritt ermittelt. Nach dem Aktivbeizen wurde die Rauigkeit unter den gebildeten Kristallen (also von den Blechen nach der Auflösung der Kristalle) diskutiert.

Die Grundlage jeder Art von Oberflächenrauigkeitsmessung ist eine Tiefenprofilanalytik. In dem Falle einer eindimensionalen Messung werden alle Höhenwerte $h(x)$ erfasst.

Bevor ein Rauigkeitswert ermittelt werden kann, muss ein Referenzniveau der betroffenen Oberfläche definiert werden. Dieses ist gegeben durch den Mittelwert \bar{h} aller gemessenen Höhenwerte h_i [32] (die verbleibenden oberen und unteren Flächenanteile sollen gleich sein). Das Referenzniveau wird also wie folgt definiert:

$$\bar{h} = \frac{1}{L} \int_0^L h_i dx \quad [\mu\text{m}] \quad (4-4)$$

mit L: Messintervall (oder Messstrecke) [mm]
 dx: Laterale Auflösung der Messung [mm]

Die Rauigkeit R ist dann durch die Abweichungen von diesem Referenzniveau definiert (siehe Abb. 4.4). In den Ingenieurwissenschaften wird hauptsächlich der so genannte R_a -Wert (*arithmetischer Mittenrauwert* bzw. *mittlere Rauigkeit*) verwendet, welcher durch den Mittelwert der absoluten Abweichungen von der mittleren Höhe des Oberflächenprofils \bar{h} definiert ist (DIN EN ISO 4287 [120]):

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |\bar{h} - h_i| dx \quad [\mu\text{m}] \quad (4-5)$$

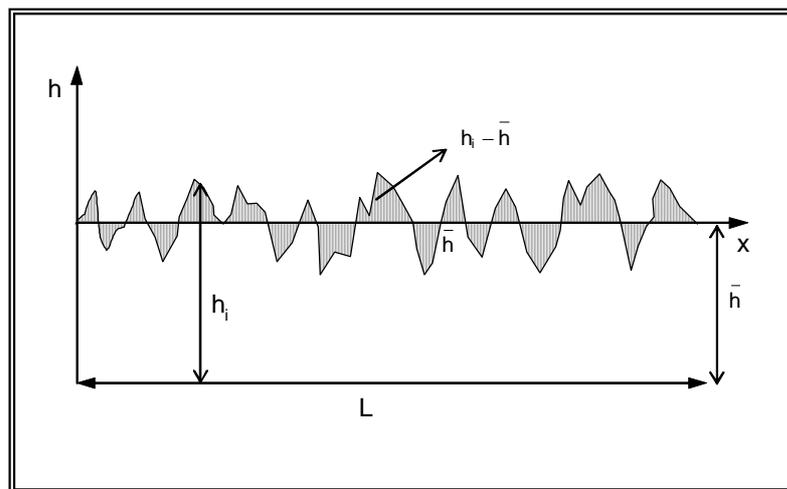


Abb. 4.4 Schematische Darstellung von R_a .

Die Rauigkeitsmessung wurde mechanisch durch das Tastschnittverfahren mit dem sogenannten Perthometer durchgeführt. Die Erfassung von Oberflächendaten wird durch die Annäherung einer Sonde oder Tastspitze („Stylus“) erlaubt. Ihre Auslenkung wird über eine induktive Messbrücke in ein elektrisches Signal umgewandelt. Zur Trennung von Welligkeit und Rauheit werden elektrische Filter eingesetzt.

Die Messungen wurden entsprechend EN ISO 4288 [121] durchgeführt: $L = 4$ mm. Je Probe wurden vier bis fünf Messungen an vier bzw. fünf unterschiedlichen Stellen durchgeführt.

4.6 Bildanalyse (Kristallgröße)

Durch ein Bildanalyse-System (LEICA Q600) wurde eine Streuung von äquivalenten Durchmessern der auf der Titanprobe gebildeten Kristallpartikeln – nach dem Aktivbeizen – erhalten. Die Analysen wurden mit REM-Aufnahmen durchgeführt.

Mit diesem System werden die Regionen eines Bildes zum Analysieren durch einen adaptiven Grenzwert der Luminanz ausgewählt. Die so selektierte Pixel-Information wird dann durch die Software zu den gewünschten Daten bearbeitet.

Durch einen geeigneten Bildkontrast können die Partikel der Schicht hinreichend vom Grundwerkstoff und untereinander unterschieden und analysiert werden. Jedoch liefern die gemessenen Partikelgrößen aufgrund der visuellen Bildadaptation keine genauen Daten.

Ferner lässt die Form des Wachstums selbst nicht immer genau die einzelnen Partikel erkennen, da diese sehr eng aneinander, aufeinander oder sogar zusammen wachsen. Der Kontrast sowie der Grenzwert bzgl. der Pixel-Detektion wurde individuell für jedes Bild adaptiert. Dennoch ermöglicht die Bildanalyse für die Evaluation des Kristallwachstums geeignete und hilfreiche Daten.

4.7 Gittertest (Haftfestigkeit der Kristallschicht)

Die unterschiedlichen Haftfestigkeiten der auf dem Titan gewachsenen Kristallschichten wurden durch einen Gittertest ermittelt.

Mit einem Schneidgerät, welches fünf Schneidspitzen besitzt, wird ein Gitterschnitt auf der Kristallschicht ausgeführt. Darauf wird ein Klebeband geklebt und dann abgezogen. Je mehr Gitterfächer von der Schicht, oder Teile von denen, beim Abziehen des Klebebandes mit abgezogen werden, desto schlechter ist offensichtlich die Haftung der Kristallschicht, was wiederum zu einem höheren (schlechteren) Wert in der Gittertest-Bewertung (nach EN ISO 2409 [122]) führt (siehe Tabelle 4.1).

Gittertest-Wert	Abgeplatzte Fläche
0	0 %
1	= 5 %
2	5 % - 15 %
3	15 - 35 %
4	35 - 65 %
5	> 65 %

Tabelle 4.1 Gittertest-Werte.

4.8 Korrosionspotenzialmessungen

Das Korrosionspotenzial der untersuchten Titanlegierung wurde in den verschiedenen Ätz-, Aktivbeiz- und Aktivierungslösungen gemessen. Dadurch konnte der Aktivierungsvorgang durch die Änderung der elektrochemischen Reaktivität des Titans verfolgt werden.

Die Messungen wurden gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode mit 3M KCl-Lösung ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 207 \text{ mV}$, bei 20°C) durchgeführt. Das verwendete Potentiostat war das Model 273 von EG&G Princeton Applied Research. Der Potenzialverlauf über die Zeit wurde mit dem Programm 352SoftCorrIII registriert.

Dafür wurden 250 ml-Lösungen vorbereitet und 10x50 mm-Titanproben als Versuchselektroden verwendet, von denen ca. 100 mm^2 eingetaucht wurden.

4.9 Wasserstoffgehaltsanalytik

Um die mögliche Wasserstoffaufnahme des Titans bei den verschiedenen Aktivierungsschritten zu ermitteln, wurde der Gehalt des diffundierbaren Wasserstoffes von entsprechend behandelten Proben durch Heißextraktion nach dem Trägergasverfahren mit dem *Rosemount H2A 2002* im Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (*fem*) in Schwäbisch Gmünd analysiert.

Das Messverfahren beruht auf dem Prinzip der Warmauslagerung der Probe in einem Trägergasstrom (üblicherweise Stickstoff). Die Proben werden mit Hilfe eines Ofens auf Extraktionstemperatur (max. 1100°C) gebracht [128]. Der Wasserstoff, der in dem Metall absorbiert ist, tritt aufgrund des Partialdruckgefälles als molekularer Wasserstoff in das Trägergas aus und wird von diesem übernommen. Dann wird der Wasserstoff von anderen eventuell freiwerdenden Gasen und Wasserdampf befreit und letztlich einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zugeführt. Hier wird der Wasserstoffgehalt kontinuierlich gemessen und über die Analysenzeit integriert.

Die Wasserstoffgehaltsangabe erfolgt in Gewichtsprozent. Die Wasserstoffextraktion erfolgt aus der kompletten Probe. Es handelt sich also um einen Durchschnittswert über die Probenmasse.

Es wurden Proben der Maße $10 \times 30 \times 1 \text{ mm}$, geschnitten aus geschliffenen Blechen, nach den entsprechend untersuchten Ätz- und Aktivierungsverfahren behandelt und unmittelbar danach analysiert. Für jeden Versuch wurden mindestens zwei Proben untersucht.

4.10 Niedriglastwechseleermüdungstest (LCF-Versuch)

Der Niedriglastwechseleermüdungstest (Low Cycle Fatigue Test) ist eine Prüfung zur Ermittlung der Dauerschwingfestigkeit, welche durch galvanische Beschichtungen beeinflusst werden kann (s. Kap. 9.2).

Bei dieser Prüfung werden Rundproben verwendet, deren Maßen in Abbildung 4.5 dargestellt sind.

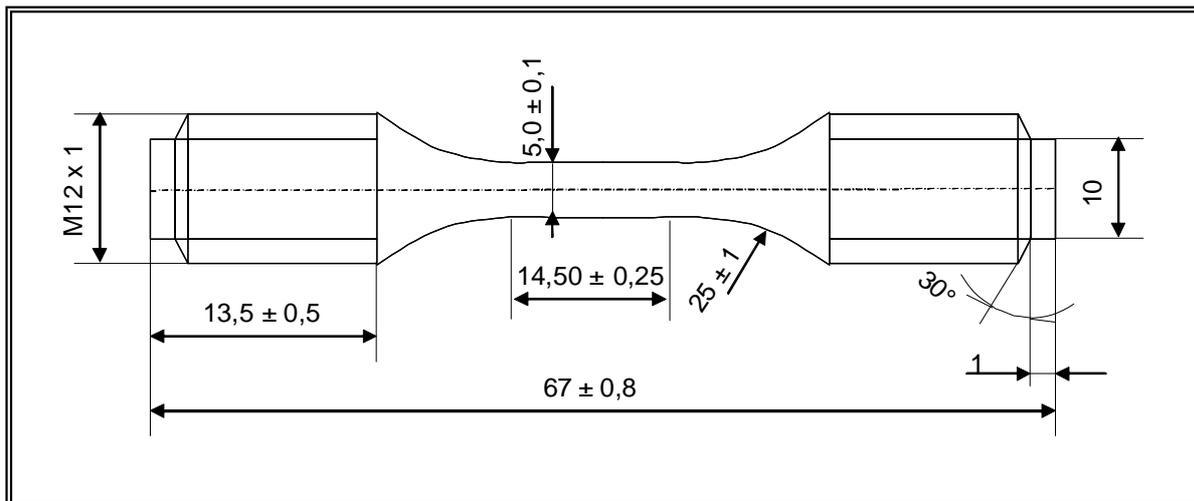


Abb. 4.5 Schema der Geometrie der Proben für den Niedriglastwechseleermüdungstest [142].

Die Rundproben wurden an der Messfläche im Nickelsulfamatbad beschichtet. Es wurden $100 \mu\text{m}$ Nickelschicht aufgebracht. Alle Titanproben wurden mit dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren aktiviert.

Folgend werden die Proben bei dem Test einer Wechselbelastung unterzogen. Die Versuche wurden bei 20°C , mit einer Spannungsamplitude von 400 MPa (Mittelspannung 400 Mpa) und einer Spannungswechselfrequenz von 0,3 Hz durchgeführt. Es wurde die Schwingspielzahl bestimmt, bei der die Probe bricht.

5 FESTLEGUNG DES ZU OPTIMIERENDEN VERFAHRENS (VORVERSUCHE MIT DER HSO-AKTIVBEIZLÖSUNG)

In diesem Kapitel werden Aktivierungsversuche mit der HSO-Aktivbeizlösung diskutiert. Aus metallographischen Untersuchungen der behandelten Proben wird der Aktivbeizmechanismus beschrieben. Die zu optimierenden Änderungen der Werkstoffoberfläche werden diskutiert und somit wird das zu entwickelnde Aktivierungsverfahren festgelegt.

5.1 *Hafffestigkeiten bei den Vorversuchen*

Das HSO-Titanaktivierungsverfahren (siehe Kapitel 3.3.2.3) wurde an Ti64-Probeblechen untersucht. Die HSO-Aktivbeizlösung wurde sowohl bei 70°C (geforderte Temperatur des HSO-Verfahrens) als auch bei 50°C (maximal gewünschte Temperatur, s. Kap. 2.1) evaluiert. Danach wurden die Bleche mit 50 W%-Schwefelsäure bei 50°C aktiviert. Nach der Aktivierung wurden die Titanproben direkt mit dem Nickel-Sulfamat-Elektrolyten (s. Anhang A6) beschichtet. Das Verfahren wurde mit kleinen Variationen, wie im Anhang A8 dargestellt, durchgeführt.

Die qualitative Beurteilung dieser ersten Versuche war nicht positiv; zwar waren die Schichten beim Biegetest bedingt hafffest, diese schälten jedoch sehr leicht beim Abfeilen der Probe ab und waren dann sehr leicht abzuziehen.

Erst mit einer Vorbehandlung der Bleche in HF/HNO₃-Lösungen verschiedener Konzentrationen (ab Versuch 10, s. Anhang A9) wurde die Hafffestigkeit verbessert, wenn der Metallabtrag bei dieser Vorbehandlung höher als ca. 10 µm war (siehe Anhang A9).

Quantitative Abziehtests wurden zudem von einigen beschichteten Proben durchgeführt. Bei den erhaltenen Ergebnissen wurde eine bemerkenswerte Verbesserung der Hafffestigkeit durch den Vorätzschritt festgestellt (siehe Anhang A10).

Um die Notwendigkeit eines Vorätzens auf gedrehten Oberflächen zu prüfen, wurde der Versuch Nummer drei von Anh. A8 (ohne Vorätzen) ebenfalls auf einer gedrehten Scheibe durchgeführt. Wie aus Anhang A10 zu sehen, ist die Hafffestigkeit der Beschichtung ohne diesen Vorätzschritt auf der gedrehten Scheibe in einer ähnlichen Größenordnung wie im Falle desselben Versuchs auf einem Blech.

Anschließend wurde die Haftfestigkeit, die mit zusätzlichem Vorätzen erreicht wurde, durch Ring-Scher-Tests ermittelt. Untersucht wurde folgendes Aktivierungsverfahren (mit Vorätzschritt und den Variationen a, b, und c beim Aktivbeizen):

- 1 – Vorätzen mit einer HF/HNO₃-Lösung, wobei wie im Versuch 14 (Anh. A9) vorgegangen wurde.
- 2 – HSO-Aktivbeizen ohne Rührung:
 - a. bei 70°C, 10 min
 - b. bei 50°C, 10 min
 - c. bei 50°C, 15 min
- 3 – Aktivierung in 50 W%-Schwefelsäure bei 50°C, 10 s

Die resultierenden Messergebnisse sind in der Abbildung 5.1 graphisch dargestellt. Zudem wurde die Cr⁶⁺-haltige Titanaktivierung in einem Fertigungsversuch evaluiert, um einen direkten Vergleich der generierten Haftfestigkeiten durchführen zu können.

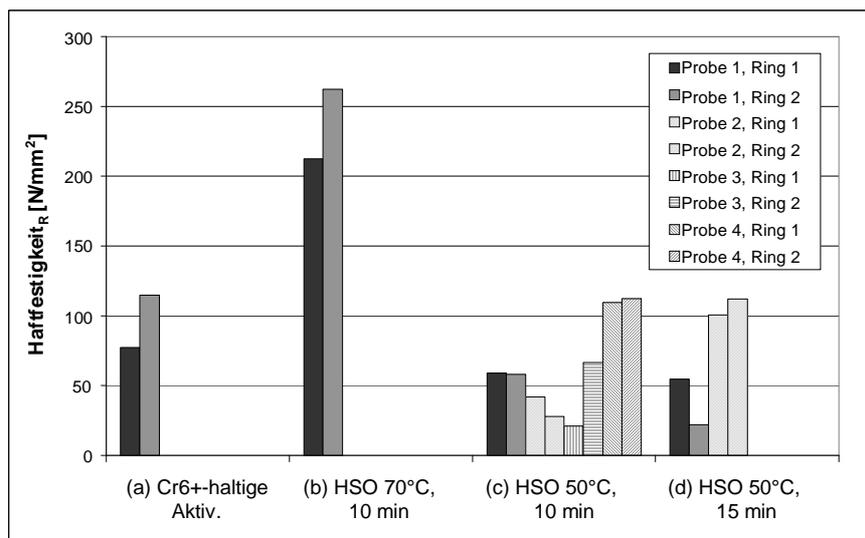


Abb. 5.1 Ring-Scher-Tests bei der Cr⁶⁺-haltigen Titanaktivierung (a) und von folgenden Aktivierungen (b), (c) und (d): Vorätzen nach Vorversuch 14 (Anh. A9) + HSO-Aktivbeizlösung bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten (in der Graphik angegeben) + Aktivierung in 50 W%-Schwefelsäure bei 50°C, 10 s.

Die ermittelte Haftfestigkeit der Beschichtung bei der Cr⁶⁺-haltigen Titanaktivierung stimmt mit dem von Thoma [1] berichteten Wertebereich überein.

Die Haftfestigkeitswerte des untersuchten Verfahrens variieren besonders mit der Temperatur des HSO-Aktivbeizens. Bei 70°C wurde eine hervorragende Haftung erzielt, im Vergleich zur Haftfestigkeit, die man heute in der Triebwerksindustrie (mit der Cr⁶⁺-haltigen Aktivierung) erhält. Dagegen wird jedoch die Haftfestigkeit bei einer Temperatur der Aktivbeizlösung von 50°C (maximal gewünschte Temperatur) so stark herabgesetzt, dass

das Verfahren nicht umsetzbar ist. Eine mögliche Erklärung für diese Haftfestigkeitsdifferenz wird im nächsten Kapitel mit der Diskussion der Oberflächenveränderungen gegeben.

5.2 Oberflächenuntersuchungen und Diskussionen des Aktivierungsmechanismus

Bei jedem der genannten Vorversuche wurden mehrere Titanbleche gleich behandelt. Nach jedem Schritt wurde ein Blech gespült und getrocknet, um dessen Oberfläche danach im Rasterelektronenmikroskop (REM) und Auflichtmikroskop zu untersuchen.

Die in der Aktivbeizlösung behandelten Bleche färbten sich dunkelgrau. In den REM-Untersuchungen stellte sich heraus, dass sich auf den Blechen eine Kristallschicht gebildet hatte. Diese Kristallschicht ist in der Abbildung 5.2 zu betrachten. Durch eine Röntgenbeugungsanalyse (X-Ray-Diffraktogramm-Analyse) wurde nachgewiesen, dass die beobachteten Kristalle Na_3AlF_6 (so genanntes *Kryolith*) sind (siehe Anhang A11). Da in der Aktivbeizlösung kein Aluminium vorhanden ist, muss das Aluminium der Kristalle aus der angegriffenen Titanlegierung stammen.

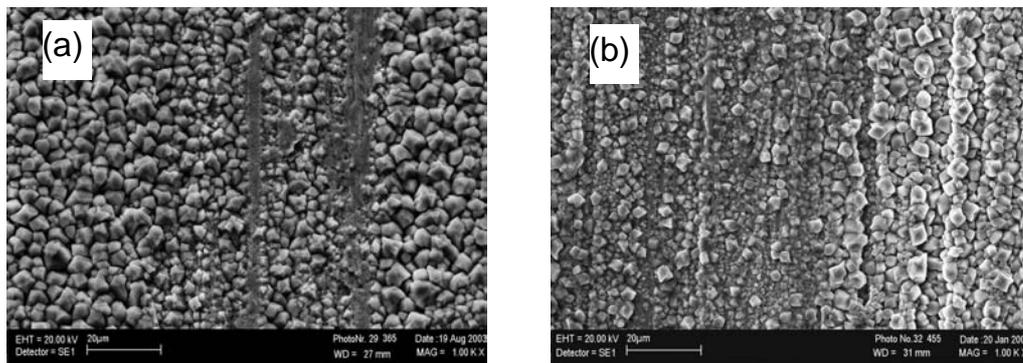


Abb. 5.2 Kryolithkristalle auf aktivgebeizten Titanblechen, mit der HSO-Aktivbeizlösung, ohne Vorätzschritt: (a) Aktivbeizen bei 70°C, (b) Aktivbeizen bei 50°C.

Die REM-Aufnahmen der Blechproben, die nach dem Aktivbeizen in Schwefelsäure behandelt wurden, zeigten, dass hier die Kristalle durch die Säure – zumindest teilweise – aufgelöst wurden. Diese Bleche waren sehr stark aufgeraut, wie in der Abbildung 5.3 zu sehen ist.

Um das Oberflächenprofil der Bleche zu betrachten, wurden Schlitze der Proben im Auflichtmikroskop untersucht (siehe Abb. 5.4). Bei den aktivgebeizten Blechen ist keine Kristallschicht zu erkennen, denn diese wird bei der Schliiff-Präparation (Trennung der Probe, Polieren und Reinigen) entweder abplatzen oder aufgelöst sein. Jedoch kann man das stark aufgeraute Profil, welches unter der Kristallschicht entsteht, betrachten. Dieses

Oberflächenprofil ist analog dem bei der Aktivierung in Schwefelsäure. Daraus ist zu schließen, dass die betrachtete hohe Oberflächenrauigkeit beim Aktivbeizen erzeugt wird.

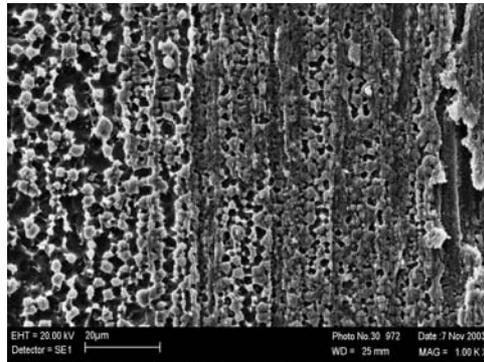


Abb. 5.3 Titanblech nach der Aktivierung, nach Versuch Nummer drei (s. Anh. A8) behandelt: HSO-Aktivbeizen bei 50°C, 10 min und Aktivierung in 50 W%-Schwefelsäure bei 50°C, 10 s.

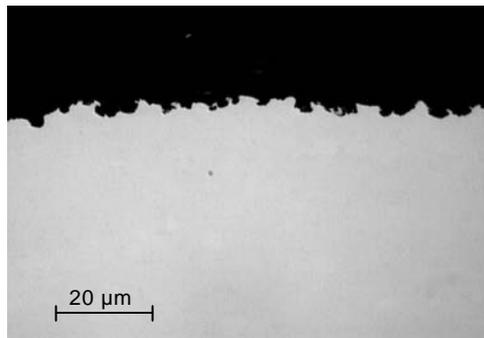


Abb. 5.4 Schliff eines aktivbeizten Titanbleches: HSO-Aktivbeizen bei 50°C, 10 min.

Durch diese mikroskopischen Betrachtungen der Veränderung der Titanoberfläche nach den beiden Behandlungsschritten kann man den grundsätzlichen Mechanismus der untersuchten Aktivierung ableiten. In der Aktivbeizlösung wird das Titan aktiviert und oxidiert. Das Aluminium der Legierung, das ebenso durch Oxidation herausgelöst wird, bildet mit den Na^+ - und F^- -Ionen der Lösung das Kryolith auf der Titanoberfläche. In Abbildung 5.5 ist das stattfindende Phänomen schematisch dargestellt. Zwei unterschiedliche Vorgänge (Metallabtrag und Kristallisation) finden auf der Metalloberfläche gleichzeitig statt (deren paralleler Verlauf wird im Kapitel 7 bewiesen). Auf einer Oberfläche ist die spezifische Grenzflächenenergie der gebildeten Keime (zuerst gebildete submikroskopische Kristallpartikeln) kleiner, als wenn die Keime in einer Lösung entstehen. Die Keimbildungsarbeit einer *heterogenen Kristallisation* (Kristallisation auf einem Substrat) ist demzufolge kleiner [35]. Aus diesem Grunde bilden sich die Kryolithkristalle nicht frei in der Lösung, sondern auf der Titanoberfläche.

Durch die beim Ätzen stattfindende Kristallbildung wird die Oberflächenrauigkeit erheblich vergrößert. Diese Rauigkeit soll bei der Haftung der metallischen Schicht auf dem Titanwerkstoff eine wesentliche Rolle spielen, wie im Kapitel 3.3.1 erörtert wurde. Aus diesen Betrachtungen ist zu schließen, dass bei der Kristallauflösung durch den *Aktivierungsschritt* die erzeugte Oberflächenrauigkeit beibehalten werden muss.

Die Kristallschicht schützt außerdem die Titanoberfläche – zwischen den Schritten des Aktivbeizens und der Aktivierung – vor einer Oxidation. Dies kann ein Vorteil bei der Durchführung dieses Verfahrens sein.

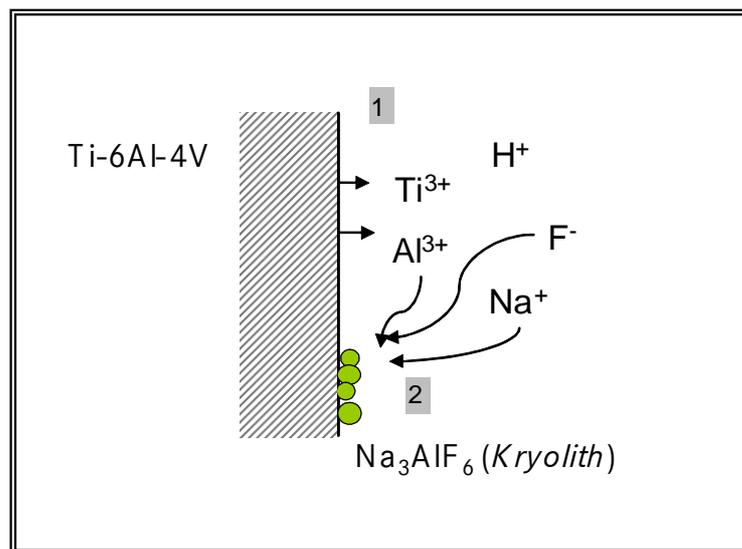


Abb. 5.5 Schematische Darstellung des Aktivbeizens: 1 - Metallabtrag, 2 - Kristallisation.

Bezüglich der Kristallschichtauflösung vor der metallischen Beschichtung ist aus dem Versuch Nummer sechs im Anh. A8 zu schließen, dass diese vollständig erfolgen muss. Bei dem genannten Versuch 6 (in dem das aktivgebeizte Blech direkt ohne Aktivierungsschritt beschichtet wurde) wurde die Schicht nicht aufgelöst⁵ und so entstand keine merkliche Haftung⁶ zwischen dem Titanwerkstoff und der Nickel-Schicht. Die Kristalle bilden keine oder sehr schwache Bindungskräfte mit dem darauf aufgetragenen Metall aus, so dass die Haftung dieser Beschichtung sehr schwach wird. Bei den Versuchen Nummer eins und zwei (Anh. A8), bei denen die Behandlung in Schwefelsäure am kürzesten war, war die Haftfestigkeit auch besonders schlecht im Vergleich zu anderen Vorversuchen. Bei einer REM-Untersuchung wurden Reste von Kryolithkristallen mittels EDX-Analyse (Energy Disperse X-Ray: Energiedispersive Röntgenanalyse) nachgewiesen.

⁵ Im REM war die Kristallschicht unter der metallischen Beschichtung erkennbar.

⁶ Bereits bei dem Biegetest versagte die Beschichtung und man konnte diese sehr leicht mit den Fingern abziehen.

Andererseits, wenn man die Kristallschichten vergleicht, die sich auf vorgeätzten (Abb. 5.7 a und b) und nicht vorgeätzten Blechen (Abb. 5.2) gebildet haben, kann man vermuten, dass nur eine gleichmäßige Kryolithschicht entsteht, wenn das entsprechende Titanblech vor dem Aktivbeizen vorgeätzt wird. Bei nicht vorgeätzten Blechen wird die Schleifoberfläche beim Aktivbeizen nicht abgetragen und da, wo die Titanoberfläche durch das Schleifen verformt wurde, bilden sich keine Kristalle aus. Die Schleifstruktur bleibt also nach dem Aktivbeizen nahezu unverändert bzw. ungeätzt. Auf diese Weise ist die Aktivierung und die gebildete Oberflächenrauigkeit auf der gesamten Oberfläche nicht optimal (siehe Abb 5.3 im Vergleich zu Abb 5.7 c und d), was eine Erklärung dafür ist, warum sich die Haftfestigkeit der aufgetragenen Metallschicht ohne den Vorätzschritt verschlechtert. Durch einen geeigneten Ätzschritt kann die geschliffene Oberfläche eines Bauteils vor dem restlichen Aktivierungsprozess in einem gleichmäßigen Zustand aus dünnen Oxidschichten überführt werden. Somit können die Oberflächenveränderungen bei der Aktivierung gleichmäßig auf dem gesamten Bauteil stattfinden und demzufolge bildet sich die aufgetragene galvanische Beschichtung auf der gesamten Fläche haftfest aus.

Die Kristallschicht, die sich auf einer nicht vorgeätzten gedrehten Scheibe bildet, wird ebenso ungleichmäßig ausgebildet sein (siehe Abb. 5.6). Die daraus erzielte Haftfestigkeit der metallischen Beschichtung verschlechtert sich entsprechend, wie in Anh. A10 aus Versuch Nummer drei zu sehen ist. Gedrehte Bauteile müssen deshalb auch vor dem Aktivbeizen geätzt werden, um einen gleichmäßigen Oberflächenzustand vor der Aktivierung zu erhalten. Das Aktivierungsverfahren wird demzufolge mit drei verschiedenen Behandlungsschritten festgelegt: *Vorätzen*, *Aktivbeizen* und *Aktivierung* (s. Abb. 2.1).

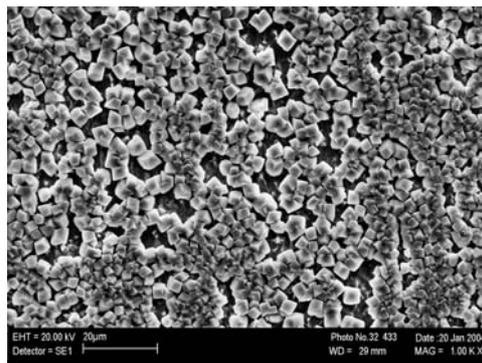


Abb. 5.6 Kryolithkristalle, die mit der HSO-Aktivbeizlösung bei 50°C ohne Vorätzschritt auf einer gedrehten Scheibe gebildet wurden.

Abschließend ist aus den REM-Aufnahmen in Abb. 5.7 zu erkennen, dass sich bei einer Temperatur von 70°C beim Aktivbeizen größere Kristalle als bei 50°C bilden, und dass die daraus resultierende Rauigkeit ebenso mit der Kristallgröße variiert. Diese unterschiedlichen Rauigkeiten bei beiden Beiztemperaturen werden vermutlich einen Einfluss auf die

Haftfestigkeit des galvanischen Überzugs haben. Die niedrigere Haftung, die bei einer Beiztemperatur von 50°C generiert wird, kann auf diesen Einfluss der Rauigkeit zurückgeführt werden.

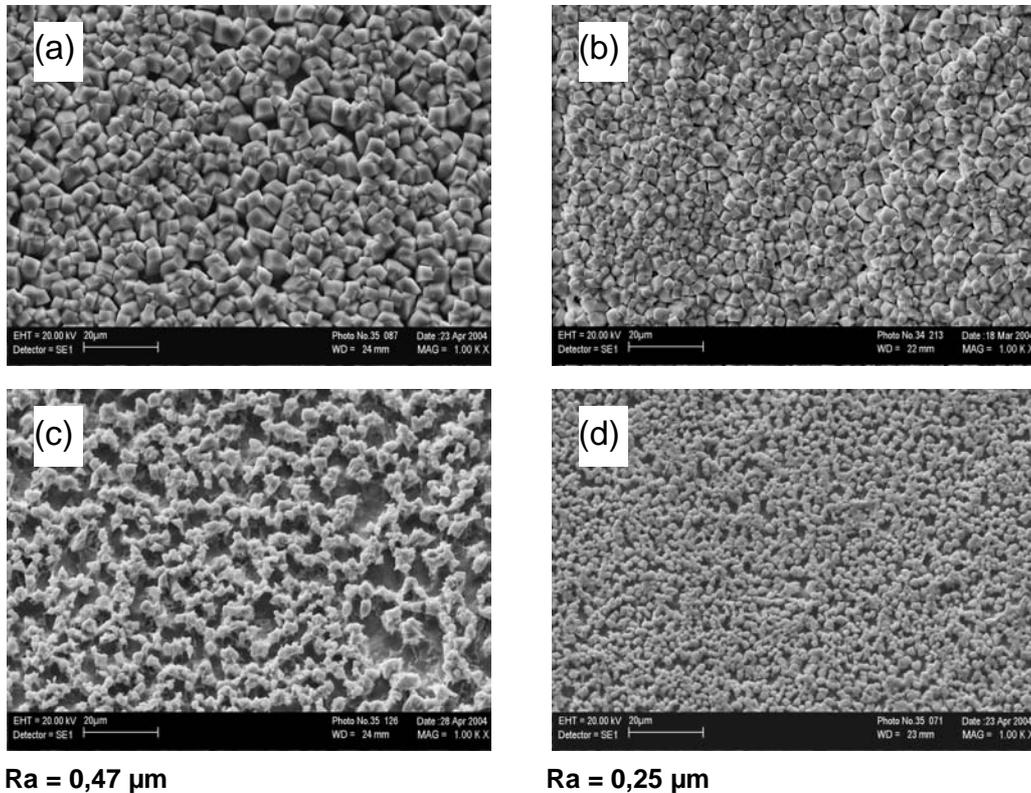


Abb. 5.7 (a) Vorgeätztes und folglich aktivbeiztes Blech bei 70°C, 10 Min.
 (b) Vorgeätztes und folglich aktivbeiztes Blech bei 50°C, 10 Min.
 (c) Blech wie a aktivbeizt und nachfolgend in warmem Wasser behandelt, um die Kristalle aufzulösen.
 (d) Blech wie b aktivbeizt und nachfolgend in warmem Wasser behandelt, um die Kristalle aufzulösen.

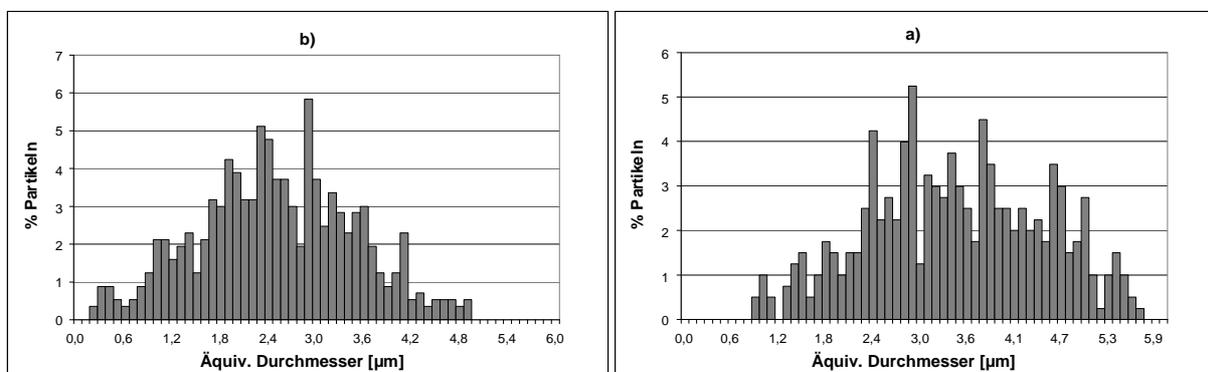


Abb. 5.8 Streuung der Partikelgröße der gebildeten Kryolithschicht bei: a) HSO-Aktivbeizen bei 70°C (entsprechend Abb. 5.7 a); und b) HSO-Aktivbeizen bei 50°C (entsprechend Abb. 5.7 b).

Die Größe der bei beiden Beiztemperaturen gebildeten Kristalle wurde durch Bildanalyse aus den REM-Aufnahmen ermittelt. Die Streuung der Partikelgröße bei der jeweiligen Temperatur ist aus Abbildung 5.8 zu entnehmen. Der Mittelwert des äquivalenten Durchmessers (siehe Tabelle 5.1) ist nach dem Aktivbeizen bei 70°C um ca. 1 µm größer als nach analoger Behandlung bei 50°C.

	Aktivbeizen bei 70°C	Aktivbeizen bei 50°C
Mittelwert des äquivalenten Durchmessers [µm]	3,43	2,54
Standardabweichung des äquivalenten Durchmessers [µm]	1,10	0,98
Standardabweichung des arithmetischen Mittels [µm]	0,05	0,04

Tabelle 5.1 Statistische Werte des äquivalenten Durchmessers der gebildeten Kryolithkristalle.

Eines der Ziele der Entwicklung des Aktivierungsverfahrens ist es, das Aktivbeizen so zu optimieren, dass sich bei einer maximalen Temperatur von 50°C eine ähnliche Kristallschicht wie bei 70°C bildet, so dass die dabei erzeugte Rauigkeit eine ausreichende Haftfestigkeit (mindestens analog der heute bei der Triebwerksindustrie erreichbaren Haftfestigkeit: zwischen ca. 70 und 110 N/mm² nach dem Ring-Scher-Test) ermöglicht. Die mit dem Aktivbeizen bei 70°C erreichte Haftung soll durch die Änderung bzw. Optimierung anderer Parameter (z.B. Konzentration und pH) bei nunmehr 50°C erzielt werden.

Die zwei weiteren definierten Aktivierungsschritte (das Vorätzen und die Aktivierung) sollen optimiert werden, damit die beim Aktivbeizen erzielte Aufrauung der Metalloberfläche eine optimale Haftfestigkeit ermöglicht. Wie bereits diskutiert soll das Vorätzen eine gleichmäßige Metalloberfläche erzeugen. Der dafür erforderliche Metallabtrag sowie die optimale Ätzstruktur für das nachfolgende Aktivbeizen sollen ermittelt werden. Bei der Aktivierung muss die Kristallschicht komplett aufgelöst werden, ohne dass dies eine Verschlechterung der Rauigkeit sowie des Aktivierungszustandes der Titanoberfläche bedeutet.

6 VORÄTZEN

Hauptziel des in diesem Punkt der Arbeit untersuchten Verfahrensschrittes (der erste Schritt des entwickelten Cr^{6+} -freien-Aktivierungsverfahrens) ist, außer vorhandene Oxidschichten zu entfernen, eine gleichmäßige Oberflächenmikrostruktur chemisch – durch Ätzen – zu erzielen. Auf dieser geätzten Metalloberfläche sollen die nächsten Schritte des Aktivierungsverfahrens einheitlich und optimal wirken.

Ausgehend von geschliffenen bzw. gedrehten Bauteilen (bzw. Probekörpern) soll bei dem Vorätzschritt ein minimaler Metallabtrag erreicht werden, ab welchem eine homogene Oberflächenstruktur erzeugt wird. Die Ungleichheiten der mechanischen Bearbeitungsverfahren (s. Kapitel 4.1.1) sollen dadurch negiert werden. Dieser erforderliche Abtrag soll für die untersuchten Ätzlösungen durch REM-Aufnahmen der Metalloberfläche ermittelt werden.

Die am typischsten angewendeten Beiz- bzw. Ätzlösungen zur chemischen Titanoberflächenbehandlung sind Flusssäure-Salpetersäure-Kombinationen (HF-HNO_3). Viele veröffentlichte Studien diskutieren den Korrosionsmechanismus und die Korrosionskinetik von Titan in Flusssäure-Salpetersäure-Lösungen, z.B. [129] bis [131]. Erst Matsushashi und Takahashi (2002) [132] ermittelten eine integrale Korrosionskinetikgleichung für reines Titan in diesen Lösungen, die den Metallabtrag in Abhängigkeit der Säurekonzentrationen, Lösungstemperatur und Behandlungszeit darstellt. In dieser Studie wurde jedoch das Titankorrosionsverhalten bei den höheren Salpetersäurekonzentrationen, die üblich bei Titanbeizlösungen sind, nicht betrachtet. Bezüglich Titanlegierungen beschreiben Say und Tsai [133] den Entfernungsmechanismus der „alpha-case“-Schicht von Ti64. In dieser Arbeit wird die Metallabtragskinetik der Ti64-Legierung in Flusssäure-Salpetersäure-Lösungen diskutiert und durch eine integrale Gleichung ermittelt. Immer wenn Titanauflösung erwähnt wird, wird auf die Auflösung der Legierung referenziert. In dem diskutierten Fall wird außerdem die Metallauflösungskinetik unter Strömung der Angriffslösung bestimmt, um Diffusionseinflüsse bei den stattfindenden Reaktionsvorgängen zu minimieren. Die Diffusionseinflüsse werden weiterhin durch Anwendung unterschiedlicher Strömungen beurteilt. Ferner wird die Kinetik anhand von Korrosionspotenzialmessungen untermauert.

Dieselben Autoren Matsushashi und Takahashi, und hier auch noch Takayama (2002) [134], zeigten eine Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit von reinem Titan mit der Ätzzeit und der Salpetersäurekonzentration in Lösungen aus Flusssäure- und Salpetersäure-Kombinationen. In der hier präsentierten Arbeit wird die Rauigkeit, die durch die unterschiedlichen Ätzlösungen an der Ti64-Legierung erzeugt wird, diskutiert.

Der Einfluss der in diesem Ätzschritt erhaltenen Oberflächenrauigkeit auf die nachfolgenden Aktivierungsstadien des Verfahrens, vor allem auf die Form des Kristallwachstums beim Aktivbeizen, und letztendlich auf die Haftfestigkeit der galvanischen Beschichtung wird zudem untersucht.

6.1 Abtragskinetik

6.1.1 Zeitabhängigkeit des Metallabtrages - Abtragungsgeschwindigkeit

Aus den experimentellen Daten in Abbildung 6.1 ist zu entnehmen, dass der Metallabtrag bzw. die Auflösung des Titans in den untersuchten Ätzlösungen linear mit der Behandlungszeit steigt. Diese Beobachtung wurde auch von Sutter und Goetz-Grandmont [130] sowie Matsuhashi und Takahashi [132] für reines Titan festgestellt.

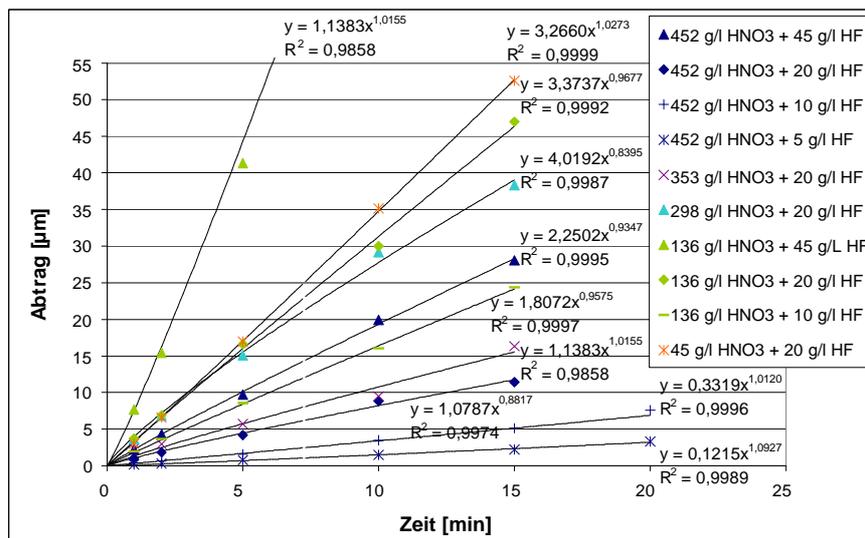


Abb. 6.1 Zeitabhängigkeit des Metallabtrages bei mehreren ausgewählten Zusammensetzungen der Ätzlösung; bei 20°C und unter Badströmung: 150 min⁻¹.

Man kann jedoch geringe Veränderungen der Abtragungsgeschwindigkeit feststellen, wie auch Dick [131] für reines Titan bewies. Der Metallabtrag ist mit einer Potenzfunktion in Abhängigkeit von der Zeit ausführlicher definiert, wie durch entsprechende Regressionsansätze der experimentellen Daten bewiesen werden konnte. Diese Regressionen sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Der Mittelwert der ermittelten Exponenten der Potenzfunktionen (u) ist annähernd eins und zur Vereinfachung kann eine lineare Steigung des Metallabtrages mit wachsender Zeit angenommen werden. Jedoch findet man eine logische Abhängigkeit dieses Exponenten u mit der Lösungskonzentration (siehe Anhang A12). Man kann einerseits einen Konzentrationsbereich mit dem Exponent höher als

eins und andererseits einen Bereich mit dem Exponenten niedriger als eins erkennen. Diese ermittelten Abhängigkeiten weisen letztendlich auf variable Abtragungsgeschwindigkeiten hin, welche durch chemische Modifikationen der Metalloberfläche, die während der Behandlung stattfinden (Oxidbildung und -auflösung), erklärbar sind.

Bei Konzentrationsverhältnissen von Salpetersäure zu Flusssäure höher als drei ($C_{\text{HNO}_3}:C_{\text{HF}} > 3$) sind die Exponenten der Potenzfunktionen niedriger als eins. Eine Abnahme der Abtragungsgeschwindigkeit tritt also bei diesen Lösungen während der ersten ca. fünf Minuten auf (siehe Abb. 6.2). Dies kann auf eine Passivierung, nach der Auflösung der am Anfang vorhandenen Oxidschicht, also nach einer ersten Aktivierung, zurückgeführt werden. Diese Aussage kann durch die Potenzialmessungen (siehe Kapitel 6.2) unterstützt werden. Die Passivierung kann außerdem bei diesen Lösungen durch die Schwächung der Wasserstoffentwicklung aus der Redoxreaktion mit wachsender Behandlungszeit des Titans beobachtet werden.

Wenn das Verhältnis zwischen den genannten Konzentrationen niedriger oder gleich drei ist ($C_{\text{HNO}_3}:C_{\text{HF}} \leq 3$), dann wird der Exponent u höher als eins. Die Abtragungsgeschwindigkeit steigt somit bis zu einem stationären Wert (siehe Abb. 6.2). In diesen Lösungen wird das Titan also nach wenigen Minuten aktiver, d.h. freier von Oxidschichten (bzw. die Oxidschicht wird poröser), und daher kann das Metall vermehrt angegriffen werden. In diesen Lösungen sinkt die Wasserstoffentwicklung mit wachsender Ätzzeit nicht.

Der Titanangriff findet nur dort statt, wo die Metalloberfläche oxidfrei ist, d.h. in den Poren (siehe Kapitel 3.2.2.3). Andererseits finden die Reaktionen der Oxidauflösung und Passivierung (in Gl. (3-11) als eine reversible Reaktion zusammengefasst) gleichzeitig während der Behandlung statt, die Passivierung hierbei auch als konsekutive Reaktion der Auflösung. Mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten dieser Reaktionen, die sich außerdem untereinander beeinflussen, ändert sich die gesamte oxidfreie Titanoberfläche – also die Zahl und Breite der Oxidporen – mit der Behandlungszeit, und infolgedessen ändert sich auch nach der Theorie der Lokalelemente (Kapitel 3.2.2.3) die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls. Bei den Lösungen mit niedrigem Verhältnis von Salpeter- zu Flusssäurekonzentration ist am Anfang – dank der Wirkung der Fluoridionen (s. Kapitel 3.2.2.2) – die Oxidauflösung schneller als ihre Bildung, die Oxidschicht wird poröser und die Metallauflösung steigt mit der Zeit an. Bei den Lösungen mit einem höheren Verhältnis der Säurekonzentrationen dagegen ist am Anfang die Passivierung durch die dissoziierten Titanionen schneller als die Oxidauflösung und der Metallabtrag nimmt mit der Zeit ab.

Nach ca. fünf Minuten tendiert die Abtragungsgeschwindigkeit dazu sich zu stabilisieren (siehe Abb. 6.2), was auf eine Ausgleichung der Geschwindigkeiten der Oxidauflösung und der Passivierung (welche wiederum mit der Metallauflösung gefördert wird) hinweist.

Wie die Konzentrationen der beiden Säuren auf die Passivierung bzw. Aktivierung und daraus folgend auf die Abtragungsgeschwindigkeit des Titans wirken, wird in den nächsten zwei Kapiteln diskutiert.

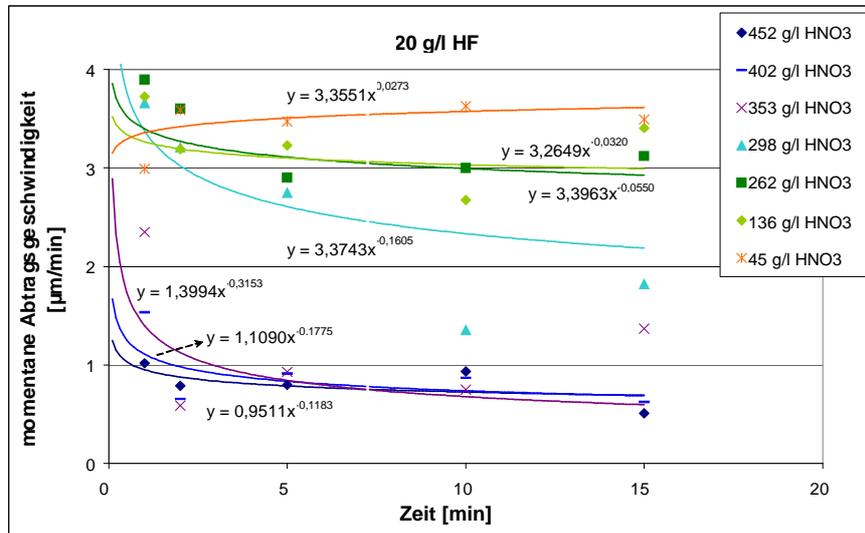


Abb. 6.2 Momentane Abtragungsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Zusammensetzungen der Ätzlösungen; bei 20°C und unter Badströmung: 150 min^{-1} . Punkte: aus den experimentellen Werten des Abtrages ermittelt⁷. Linien: durch die Ableitung der Potenzfunktionen des Abtrages über der Zeit – bzgl. Abb. 6.1 – ermittelt (die Linien entsprechen den Versuchen, deren Punkte in der gleichen Farbe dargestellt sind)⁸.

Die Abbildung 6.2 gibt die *momentane* Abtragungsgeschwindigkeit des Titans in Lösungen mit verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen als Funktion der Zeit wieder. Man kann die betrachteten Schwankungen der dargestellten Punkte durch die Beeinflussung der Messfehleraddition bei ihrer Ermittlung aus den experimentellen Daten erklären. Diese Schwankungen können aber auch durch einen wechselwirkenden Effekt der beiden Säuren mit zunehmender Versuchszeit entstehen, wie Dick [131] für stark verdünnte Salpeter-/Flusssäure-Lösungen erkannte. Ohne Berücksichtigung der diskutierten Schwankungen kann die Abtragungsgeschwindigkeit durch Potenzfunktionen in Abhängigkeit der Zeit definiert werden.

6.1.2 Abhängigkeit von der Flusssäurekonzentration

Wie anhand von Literaturdaten zu erwarten ist (siehe Kapitel 3.2.2.2), nimmt die Abtragungsgeschwindigkeit des Titans mit der Flusssäurekonzentration – bei konstanter Salpetersäurekonzentration – zu.

⁷ Die Abtragungsgeschwindigkeit wurde für jede Probe (bzw. für jede Zeit) aus der Differenz der Zeit und des Abtrages bzgl. der vorherigen Probe berechnet. Alle daraus resultierenden Werte sind als Punkte dargestellt.

⁸ Bei 353 g/l HNO_3 wurde bei der Bestimmung der exponentiellen Funktion der letzte Messwert nicht berücksichtigt.

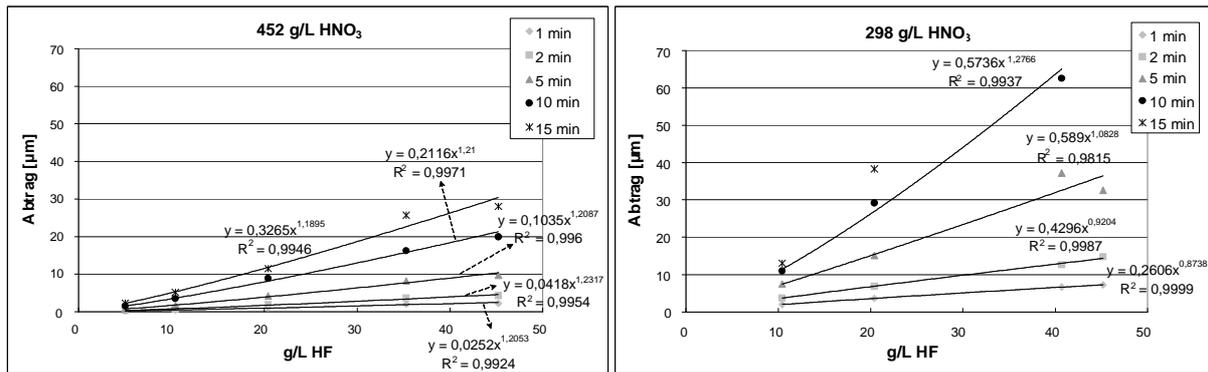


Abb. 6.3 Metallabtrag in Abhängigkeit von der Flusssäurekonzentration bei zwei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen; bei 20°C und Badströmung: 150 min⁻¹.

Mit Erhöhung der Flusssäurekonzentration wird die Titanoxidschicht nach einer bestimmten Zeit verstärkt angegriffen und die Metallauflösung nimmt folglich nach der Theorie der Lokalelemente zu. Die Oxidschicht wird einerseits durch Erhöhung der Säurekonzentration nach der Reaktion (3-11) schneller aufgelöst. Andererseits wird die neue Bildung der Oxidschicht, also die Passivierung, dadurch verhindert, dass die Fluoridionen mit dem oxidierten Titan Komplexe bilden. Durch diese Komplexbildung wird außerdem die elektrochemische Reaktion der Titanauflösung nach der Nernst-Gleichung (3-7) gefördert, indem die Titanionenkonzentration in der Lösung reduziert wird.

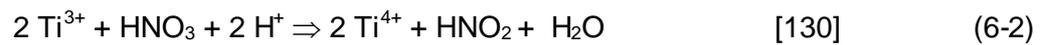
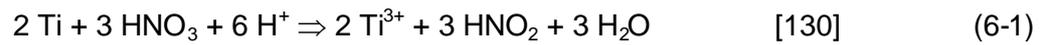
Die Abhängigkeit des Abtrages von der Flusssäurekonzentration für jede Behandlungszeit kann durch eine Potenzfunktion definiert werden (siehe Abb. 6.3), was Bestätigung in der Reaktionsordnung (siehe Kapitel 6.1.6) findet.

6.1.3 Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration

Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls von der Salpetersäurekonzentration ist komplexer als die von der Flusssäurekonzentration. Diese Abhängigkeit variiert mit der Konzentration der beiden Säuren und mit der Zeit (siehe Abb. 6.4).

Mit steigender Salpetersäurekonzentration nimmt im Allgemeinen der Abtrag erst zu. Danach, bei höheren Konzentrationen, nimmt dieser wieder ab.

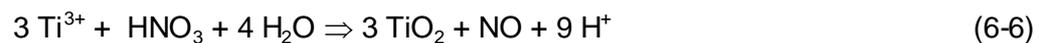
Salpetersäure ist ein starkes Oxidationsmittel, das, wie im Kapitel 3.2.2.1 schon erörtert, die Oxidation bzw. Auflösung des Titans fördern kann, jedoch wiederum die Oxidbildung bzw. Passivierung begünstigt. Salpetersäure kann bei der Titanauflösung nach folgenden Gleichungen wirken:



Diese Reaktionen können auch unter Bildung von nitrosen Gasen stattfinden, wie z.B. NO [46, 131] oder NO₂ [132]:



Die geförderte Entstehung der Titanionen – durch die oben diskutierten Gleichungen ((6-1) bis (6-4)) – führt allerdings zu einer schnelleren Bildung der Oxidschicht. Wenn die gebildete Oxidschicht TiO₂ ist, kann diese Passivierung wie folgt dargestellt werden:



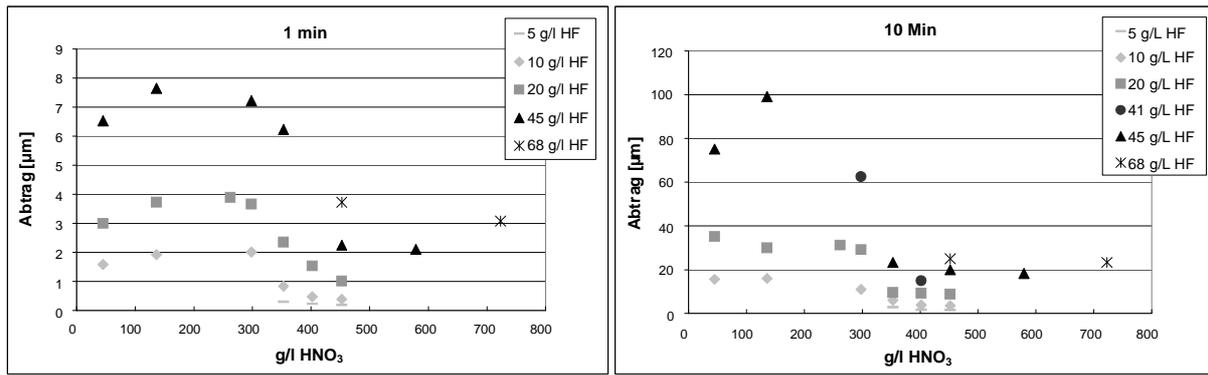
Mit der Anwesenheit von Flusssäure bilden sich dennoch Titanfluorid-Komplexanionen. Durch die Entstehung dieser Komplexionen wird die Bildung des Titanoxides aus den freien Titanionen (die mit der Salpetersäure ja schneller gebildet werden) verhindert und infolgedessen wird der Metallangriff gefördert. Die Titanauflösung kann dann im Falle der Behandlung in Salpeter-/Flusssäure-Lösungen exemplarisch mit folgenden Reaktionen dargestellt werden:



Alle diese Reaktionen und auch die Reaktionen (3-11) bis (3-15) können gleichzeitig in den Salpeter-/Flusssäure-Lösungen stattfinden. Je nach dem, welche Reaktionen schneller verlaufen, wird die Metallauflösung bzw. die Passivierung stärker oder schwächer.

Die Änderung der Abhängigkeit von der Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls mit der Salpetersäurekonzentration kann durch die Konkurrenz zwischen den verschiedenen stattfindenden Reaktionen erklärt werden.

Die Anwesenheit von Salpetersäure begünstigt auf jedem Fall die Oxidation des Titans (Reaktionen (6-1) bis (6-4)). Ob die Titankationen bevorzugt die Bildung von Komplexionen mit den Fluoriden (Gl. (6-7) und (6-8)) oder die Formierung von Titanoxid (Gl. (6-5) und (6-6)) eingehen werden, hängt davon ab, welche dieser Reaktionen in der Lösung begünstigt werden.



6.4 Titanabtrag nach ein und zehn Minuten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bei verschiedenen Flusssäurekonzentrationen. (Die Funktion, die diese Abhängigkeit definiert, wird in Kapitel 6.1.6 diskutiert).

Aus den erhaltenen Ergebnissen (siehe Abb. 6.4) ist zu schließen, dass bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen (bis ca. 300 g/l) die Komplexbildung im Vergleich zu der Passivierung stärker begünstigt wird als bei hohen Konzentrationen dieser Säure (ab ca. 400 g/l), da bei den niedrigen Konzentrationen im Allgemeinen die Auflösungsgeschwindigkeit bedeutend höher ist. Durch eine Metallfläche mit größeren oxidfreien Bereichen (bedingt der Fluorokomplexbildung) steigt nach der Theorie der Lokalelemente die Auflösungsgeschwindigkeit an. Die Änderung der Werkstoffoberfläche mit der Säurekonzentration im Hinblick auf die Anwesenheit einer Oxidschicht wird im Kapitel 6.2 untermauert. Ab einer Salpetersäurekonzentration von ca. 300 g/l nimmt die Metallauflösung stark ab. Der Mehrbetrag an Titanionen durch die Erhöhung der Salpetersäurekonzentration kann folglich ab 300 g/l dieser Säure die Komplexbildung mit den vorhandenen Fluoridionen nicht weiter fördern und die Passivierung wird somit begünstigt. Ab 400 g/l ist die Passivierung stark und findet durch einen weiteren Zuwachs an Titanionen vorrangig statt. Mit einer Konzentrationserhöhung der Salpetersäure nimmt der Titanangriff langsamer ab.

Im Bereich niedriger Salpetersäurekonzentrationen (bis ca. 300 g/l) nimmt mit steigender Konzentration dieser Säure der Metallabtrag zu, wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist. Durch den Mehrbetrag der Oxidation wird also in diesem Bereich die Komplexbildung stärker als die Oxidbildung begünstigt.

Die Steigung des Metallabtrages bei niedriger Salpetersäurekonzentration wird geringer bis hin zu einem negativen Anstieg bei wachsender Behandlungszeit (siehe Abb. 6.4 und Anhang A13). Die Passivierung wird demzufolge durch die Salpetersäure (entsprechend der Reaktionen (6-5) und (6-6)) immer bedeutungsvoller. Dies lässt darauf schließen, dass mit der Auflösungszeit eine Erhöhung der Konzentration der Titanionen, die keine Fluorokomplexionen bilden, stattfindet. Diese Titanionen fördern dann die Passivierung (s. auch Kapitel 6.1.6). Bei hohen Flusssäurekonzentrationen (siehe 45 g/l HF in Abb. 6.4) ist jedoch eine deutlichere Steigung des Metallabtrages bis zu einer Salpetersäurekonzentration

von ca. 150 g/l zu erkennen, welche mit wachsender Behandlungszeit immer steiler wird (siehe auch Anhang A13). Das bedeutet zum einen, dass bei diesen hohen Flusssäurekonzentrationen die Fluorokomplexbildung stärker begünstigt wird und zum anderen, dass das Titan mit der Zeit aktiver wird (s. ebenso Kapitel 6.1.6). Änderungen des Metallabtrages mit wachsender Zeit wurden bereits im Kapitel 6.1.1 diskutiert.

6.1.4 Abhängigkeit von der Temperatur

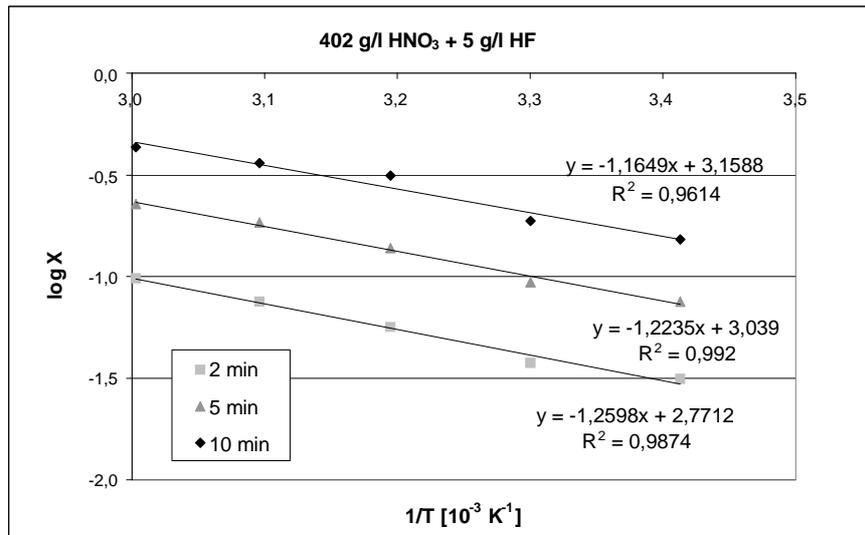


Abb. 6.5 Logarithmus des Titanabtrages in Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Temperatur in der Lösung: 402 g/l HNO₃ + 5 g/l HF. (Der dekadische Logarithmus ist hier entsprechend der Gleichung (6-17) anstatt des natürlichen Logarithmus dargestellt).

Mit Zunahme der Temperatur weist der Abtrag einen typischen exponentiellen Kurvenverlauf auf, welcher für eine nicht umkehrbare Reaktion dem Arrheniusansatz der Geschwindigkeitskonstante (k_v) entspricht:

$$k_v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (6-9)$$

mit A Frequenzfaktor
 E_a Aktivierungsenergie [J/mol]
 R allgemeine Gaskonstante (R = 8,315 J·mol⁻¹·K⁻¹)
 T Lösungstemperatur [K]

Die Abhängigkeit des Logarithmus des Metallabtrages von dem reziproken Wert der Temperatur ist folglich linear, wie in Abbildung 6.5 zu sehen ist.

Der Anstieg des Metallabtrages mit Erhöhung der Temperatur ist durch die Nernst-Gleichung (Gl. (3-7)) erklärbar. Außerdem wird die schützende Oxidschicht bei einer höheren Temperatur stärker aufgelöst.

6.1.5 Abhängigkeit von der Strömung

Die Abtragungsgeschwindigkeit des Metalls steigt mit zunehmender Lösungsströmung (bzw. Reynoldszahl), wie aus Abb. 6.6 zu entnehmen ist. Dies lässt darauf schließen, dass die Auflösung des Titans auch ein diffusionsbedingter Vorgang ist.

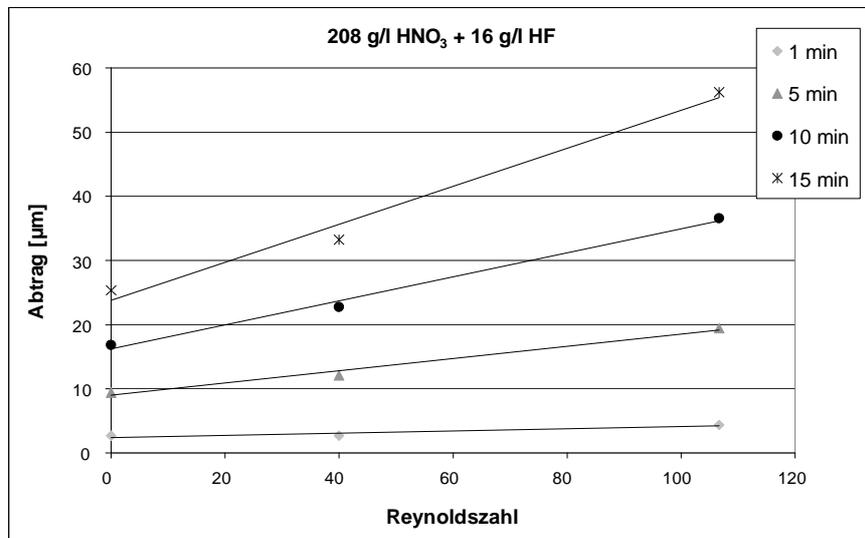


Abb. 6.6 Titanabtrag bei unterschiedlicher Hydrodynamik der Lösung (208 g/l HNO₃ + 16 g/l HF).

Auf der Metalloberfläche bildet sich eine Diffusionsschicht (siehe Abb. 6.7). In dieser Schicht nimmt einerseits die Reaktandenkonzentration bezüglich der Konzentrationen in der Lösung ab, da diese Reaktanden an der Oberfläche verbraucht werden. Andererseits nimmt die Konzentration der Produkte – von der Lösung hin zur Oberfläche – zu.

Mit steigender Strömung der Lösung wird die Diffusionsschicht minimiert. So wird einerseits die Konzentration der Reaktanden auf der Metalloberfläche erhöht, so dass die Geschwindigkeit der Titanauflösungsreaktion schneller wird (siehe im Kap. 6.1.6 Gl. (6.14)). Andererseits werden die Reaktionsprodukte schneller von der Titanoberfläche entfernt. Auf diese Weise kann die Oxidschicht aus den oxidierten Titanionen nicht so schnell wieder aufgebaut werden und demzufolge wird das Titan stärker angegriffen. Zum anderen wird durch die Abnahme der Titanionenkonzentration an der Oberfläche das Korrosionspotenzial des Titans nach der Nernst-Gleichung (3-7) negativer, was eine Erhöhung der Stromdichte im Sinne der Auflösung des Titans [40] verursacht.

Schließlich wird das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch die Strömung schneller von der Titanoberfläche entfernt, was einen weiteren Angriff des Metalls begünstigt.

Alle erörterten Reaktionseinflüsse, die durch den Stofftransport entstehen, können zur Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit des Titans durch die Lösungsströmung beitragen.

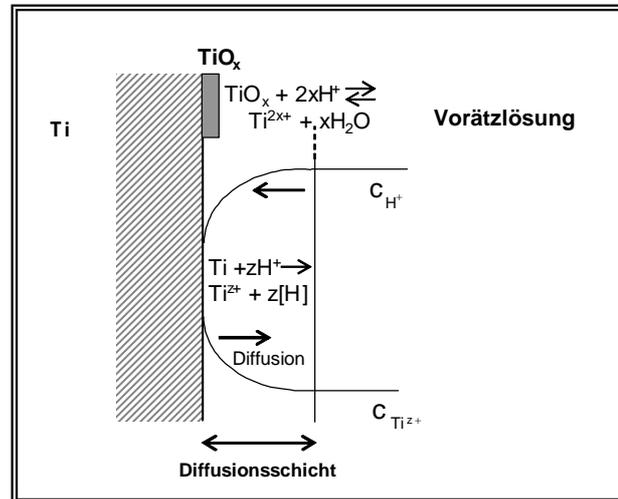


Abb. 6.7 Schematische Darstellung der Diffusionsschicht (c_{H^+} : Konzentration von Wasserstoffionen; $c_{Ti^{z+}}$: Konzentration von Titanionen).

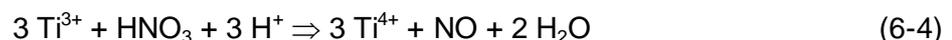
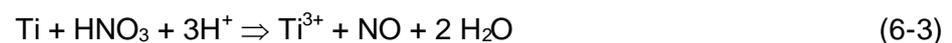
6.1.6 Integrale Ermittlung der Abtragskinetik

In den letzten Kapiteln wurde verdeutlicht, dass bei der Behandlung des Titans in den hier betroffenen Lösungen verschiedene parallele sowie konsekutive Reaktionen stattfinden, die untereinander konkurrieren. Zusammenfassend treten folgende Vorgänge auf:

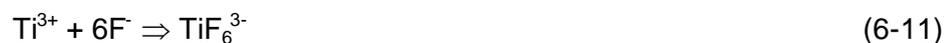
- Oxidauflösung und Passivierung:



- Oxidation des Titans (Titanauflösung):



- Bildung von Komplexanionen (fördert die Titanauflösung):



Obwohl die Passivierung der Titanauflösung entgegen wirkt, findet in den Lösungen ein Nettometallabtrag statt. Das gesamte Phänomen der Auflösung kann dann durch eine Nettoreaktion dargestellt werden:



Die Nettoreaktionskinetik des Metallabtrages (bzw. integrale Abtragskinetik) ist also, von der letzten Reaktion ausgehend und nach generellen phänomenologischen Kinetikgesetzen, durch folgende Gleichung gegeben:

$$-\frac{dc_{\text{Ti}}}{dt} = k_v \cdot c_{\text{Ti}}^{l'} \cdot c_{\text{HF}}^{m'} \cdot c_{\text{HNO}_3}^{n'} \quad (6-14)$$

mit	c_{Ti}	Konzentration des Titans (als Reaktand: $c_{\text{Ti}} = 1$)
	c_{HF}	Flusssäurekonzentration in der Lösung
	c_{HNO_3}	Salpetersäurekonzentration in der Lösung
	l', m', n'	Reaktionsordnungen bzgl. des jeweiligen Reaktanden
	k_v	Geschwindigkeitskonstante des Vorätzens (Funktion der T, s. Gl. (6.9))
	t	Reaktionszeit

Diese Kinetikgleichung stellt den Beitrag jedes einzelnen Reaktanden auf die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reaktionsordnung des jeweiligen Eduktes dar. Ausgehend von dieser Gl. (6-14) können die Beiträge bzw. Ordnungen der Reaktion (m' , n'), sowie die Aktivierungsenergie (E_a) durch die experimentellen Ergebnisse ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Behandlungszeiten bei den durchgeführten Versuchen kann die Annahme getroffen werden, dass die Konzentration der Edukte in der Lösung mit der Zeit konstant bleibt. Somit und unter der Annahme, dass die anderen Parameter auch konstant mit der Zeit bleiben, wird der Abtrag des Titans (X) in Abhängigkeit von der Zeit folgenderweise dargestellt:

$$X = k_v \cdot c_{\text{HF}}^{m'} \cdot c_{\text{HNO}_3}^{n'} \cdot t \quad (6-15)$$

Für eine bestimmte Lösungszusammensetzung und Temperatur, also für konstante c_{HF} , c_{HNO_3} und k , steigt der Abtrag nach Gl. (6-15) linear mit der Zeit. Die reale Abhängigkeit des Titanabtrages mit der Zeit kann jedoch mit einer Potenzfunktion konkreter definiert werden,

was im Kapitel 6.1.1 diskutiert wurde. Diese Zeitabhängigkeit kann durch einen Parameter (u) dargestellt werden. Aus Gleichung (6-15) folgt dann:

$$X = k_v \cdot c_{\text{HF}}^{m'} \cdot c_{\text{HNO}_3}^{n'} \cdot t^u \quad (6-16)$$

Aus dem Logarithmus der Gleichung (6-16) folgt:

$$\log X = \log A - \left(\frac{E_a}{2,303 \cdot R \cdot T} \right) + m' \cdot \log c_{\text{HF}} + n' \cdot \log c_{\text{HNO}_3} + u \cdot \log t \quad (6-17)$$

Bei der Darstellung des Logarithmus der experimentellen Abtragswerte als Funktion des Logarithmus von jeweils einer der Variablen c_{HF} , c_{HNO_3} und t – wenn alle anderen konstant gehalten werden – sind lineare Abhängigkeiten zu beobachten. Aus den Anstiegen dieser Geraden wurden die Reaktionsordnungen m' , n' und u (s. Tabelle 6.1) bestimmt. Bei der Darstellung des Logarithmus des Abtrages in Abhängigkeit des Reziprokwertes der Temperatur sind ebenso lineare Abhängigkeiten zu erkennen, aus dessen Anstiegen die Aktivierungsenergie (E_a) ermittelt wurde. Aus den Schnittpunkten mit der Ordinate der zuletzt beschriebenen Darstellung wurde die Konstante A (Frequenzfaktor) berechnet.

Die genannten Darstellungen kann man im Anhang A14 finden.

Der Parameter u definiert die Abhängigkeit des Titanabtrages von der Zeit. Der ermittelte Wert für diesen Parameter ist ungleich eins. D.h. die Auflösungsgeschwindigkeit ist nicht konstant mit der Zeit. Der Metallabtrag wächst nach einer Potenzfunktion (s. Gl. (6.16)), wenn alle anderen Behandlungsparameter konstant bleiben. Dies stimmt mit der Diskussion im Kapitel 6.1.1 überein.

Diese Zeitabhängigkeit hängt wiederum von der Zusammensetzung der Ätzlösung ab, d.h. von der Geschwindigkeit der Oxidauflösung und Oxidbildung in der jeweiligen Lösung. Zwei große Gruppen von Lösungskonzentrationen wurden analog zur Ermittlung des u -Parameters im Kapitel 6.1.1 erkannt (s. dazu Anh. A12). Bei diesen Gruppen wird angenommen, dass u von den Säurekonzentrationen beinahe nicht beeinflusst wird.

Der Wert des u_1 -Parameters (s. Tabelle 6.1) – der kleiner als 1 ist – deutet darauf hin, dass die Abtragungsgeschwindigkeit mit der Zeit kleiner wird. Dies trifft bei den meisten untersuchten Ätzlösungen aufgrund einer Passivierung zu, wie im Kapitel 6.1.1 diskutiert wurde.

Bei den Lösungen mit dem niedrigsten Verhältnis zwischen den Konzentrationen von Salpetersäure zu Flusssäure findet man einen Wert des u -Parameters (u_2), der größer als 1 ist. Dies erläutert die beobachtete Erhöhung der Abtragungsgeschwindigkeit mit der Zeit bei

diesen Lösungen (siehe Kapitel 6.1.1), was auf die stärkere Wirkung der Flusssäure bei diesen Lösungen zurückzuführen ist.

	Mittelwert	Standardabweichung des arithmetischen Mittels
log A [1]	4,68	0,06
E _a [J/mol]	23284	529
u ₁	0,89	0,02
u ₂	1,04	0,01
m'	1,09	0,003
n ₁ '	s. Abb. 8,9	*
n ₂ '	-2,02	0,20

Tabelle 6.1 Aus den Darstellungen im Anhang A14 der experimentellen Werte ermittelte Kinetikparameter.

Legende:

$$1 \quad \log\left(\frac{\mu\text{m}}{(\text{mol/l})^{m'} \cdot (\text{mol/l})^{n'_1}}\right)$$

u₁ für c_{HNO₃} : c_{HF} > 3

u₂ für c_{HNO₃} : c_{HF} ≤ 3

(z.B. c_{HF} = 45 g/l + c_{HNO₃} = 45 – ca.150 g/l und c_{HF} = 20 g/l + c_{HNO₃} = 45 g/l)

n₁' für c_{HNO₃} = 45⁽⁹⁾ – 300 g/l

n₂' für c_{HNO₃} = 350 – 580 g/l

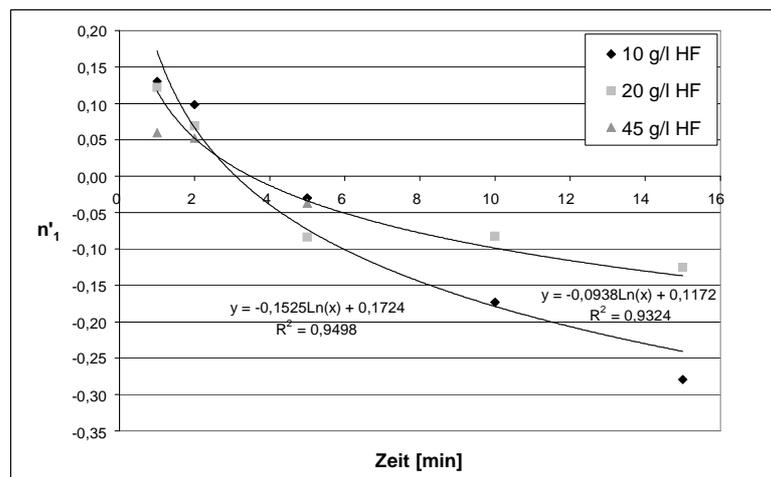


Abb. 6.8 Abhängigkeit des n₁'-Parameters von der Zeit.

⁹ Geringere Salpetersäurekonzentrationen als 45 g/l wurden nicht untersucht, da mit Hilfe der Salpetersäure eine Wasserstoffaufnahme der Bauteile unterdrückt werden soll (siehe Kapitel 5.2.1).

Mit den ermittelten Werten der Reaktionsordnungen kann weiterhin die diskutierte Abhängigkeit des Metallabtrages von der Konzentration der Säuren (siehe Kapiteln 6.1.2 und 6.1.3) untermauert werden.

Die Konstante m' , Reaktionsordnung bzgl. der Flusssäurekonzentration (siehe Gl. (6-16)), definiert die Abhängigkeit des Metallabtrages von der Konzentration der Flusssäure. Mit allen anderen Behandlungsparametern konstant nimmt der Metallabtrag nach einer Potenzfunktion – entsprechend des ermittelten m' -Wertes – mit der genannten Konzentration zu (s. Gl. (6-16)). Dies bestätigt die Beobachtungen aus Kapitel 6.1.2.

Aus den experimentellen Daten kann angenommen werden, dass m' konstant mit der Variation der anderen Parameter (Salpetersäurekonzentration und Zeit) ist.

Der Parameter n' , Reaktionsordnung bzgl. der Salpetersäurekonzentration (siehe Gl. (6.16)), steht für die Abhängigkeit des Metallabtrages von der Konzentration der Salpetersäure. Dieser Parameter variiert selbst mit der Salpetersäurekonzentration. Für hohe Konzentrationen der Säure ist die Reaktionsordnung (n_2') negativ und hat den hohen Betrag von zwei (siehe Tabelle 6.1). D.h., mit Erhöhung der Salpetersäurekonzentration wird die Metallauflösung verhindert und zwar mit einem hohen Beitrag entsprechend der Gleichung (6-16). Dies untermauert die diskutierten Beobachtungen im Kapitel 6.1.3. Die Oxidationswirkung nach Gl. (3-12), (3-13), (6-3) und (6-4) begünstigt in diesem Konzentrationsbereich die Passivierung.

Bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen variiert der n' -Parameter (n_1') ferner mit der Behandlungszeit und der Flusssäurekonzentration (siehe Abb. 6.8). Für niedrige Behandlungszeiten ist n_1' positiv, d.h., je höher die Salpetersäurekonzentration ist, desto höher wird der Metallabtrag. Bei diesen niedrigen Salpetersäurekonzentrationen wird die Passivierung durch die geringere Förderung der Metalloxidation nicht so stark begünstigt – die Komplexbildung findet durch einen Mehrbetrag an oxidiertem Titan vorrangig statt – und daher steigt der Metallabtrag mit zunehmender Konzentration der Säure, wie im Kapitel 6.1.3 bereits diskutiert. Mit steigender Behandlungszeit nimmt jedoch der n_1' -Parameter bis hin zu negativen Werten ab. Die Erhöhung des Metallabtrages mit steigender Salpetersäurekonzentration wird also mit zunehmender Zeit geringer und nach einer bestimmten Zeit bewirkt eine höhere Salpetersäurekonzentration einen niedrigeren Metallabtrag, wie auch schon im Kapitel 6.1.3 erörtert wurde.

Je höher die Flusssäurekonzentration ist, desto weniger wirkt laut den ermittelten n_1' -Werte die Salpetersäure (n_1' ist bei kurzen Behandlungszeiten niedriger und wird später nicht so negativ). Bei hohen Ätzzeiten wird die Passivierung mit Zunahme der Flusssäurekonzentration schwächer. Dies stimmt mit der Diskussion im Kapitel 6.1.3 überein.

Bei niedrigen Versuchszeiten kann die geringere Förderung der Titanauflösung mit zunehmender Flusssäurekonzentration – nach n_1' – dadurch erklärt werden, dass die Reaktionen (6-3) und (6-4) im Vergleich zu (3-12) und (3-13) langsamer werden. Bei einer Flusssäurekonzentration von 45 g/l steigt jedoch der Metallabtrag zwischen 45 g/l und ca. 135 g/l Salpetersäure steiler als bei den niedrigeren Konzentrationen der Flusssäure, wie im Kapitel 6.1.3 beobachtet wurde. Der Metallabtrag nimmt dann früher – also schon bei niedrigeren Salpetersäurekonzentrationen – ab. Bei der Ermittlung von n_1' wurde aber nur eine einzige Tendenz zwischen Salpetersäurekonzentrationen von 45 g/l und 300 g/l berücksichtigt und deshalb wird mit dem ermittelten Parameter die aus den experimentellen Ergebnissen beobachtete Steigung nicht repräsentiert.

Die Abhängigkeit des Metallabtrages von der Salpetersäurekonzentration ist also sehr komplex. Der Faktor n' stellt diese Abhängigkeit umfassend in zwei verschiedenen Bereichen der Salpetersäurekonzentration für eine Nettoreaktion bzgl. des Metallabtrages (Gl. (6-13)) dar. Wenn man den Metallabtrag als eine Summe der Beiträge von verschiedenen stattfindenden Parallelreaktionen darstellt, bei denen die Salpetersäure beteiligt ist, findet man eine polynomische Funktion des Metallabtrages mit der Säurekonzentration. Zum Beispiel kann man die Metallauflösung folgenderweise interpretieren:

$$-\frac{dc_{Ti}}{dt} = k_{V1} \cdot c_{HF}^{m_1''} \cdot c_{HNO_3}^{n_1''} - k_{V2} \cdot c_{HNO_3}^{n_2''} + k_{V3} \cdot c_{HNO_3}^{n_3''} \quad (6-21)$$

mit $m_1'', n_1'', n_2'', n_3''$ Reaktionsordnungen bzgl. des jeweiligen Reaktanden
 k_{V1}, k_{V2}, k_{V3} Geschwindigkeitskonstanten

Die Indizes 1, 2 und 3 in Gl. (6-21) bezeichnen die verschiedenen Beiträge für die Gesamtreaktion. Der Beitrag 1 vertritt die Reaktionen (3-11) bis (3-13). Beitrag 2 stellt die Passivierung nach den Gl. (6-5) bzw. (6-6) dar. Letztlich entspricht der Beitrag 3 den Redoxreaktionen (6-1) bis (6-4).

Unter der Annahme, dass die Säurekonzentrationen und die Reaktionsordnungen konstant mit der Zeit bleiben gilt:

$$X = t \cdot k_{V1} \cdot c_{HF}^{m_1''} \cdot c_{HNO_3}^{n_1''} - t \cdot k_{V2} \cdot c_{HNO_3}^{n_2''} + t \cdot k_{V3} \cdot c_{HNO_3}^{n_3''} \quad (6-22)$$

Eine polynomische Funktion dritten Grades trifft die reale Abhängigkeit des Metallabtrages von der Salpetersäurekonzentration bei jeder bestimmten Zeit und Flusssäurekonzentration annähernd, wie in Abbildung 6.9 sowie im Anhang A13 zu sehen ist. Die realen Werte der

Parameter n_1'' , n_2'' und n_3'' werden jeweils sehr nah an den Exponenten der regressierten polynomischen Funktion in Abbildung 6.9 liegen.

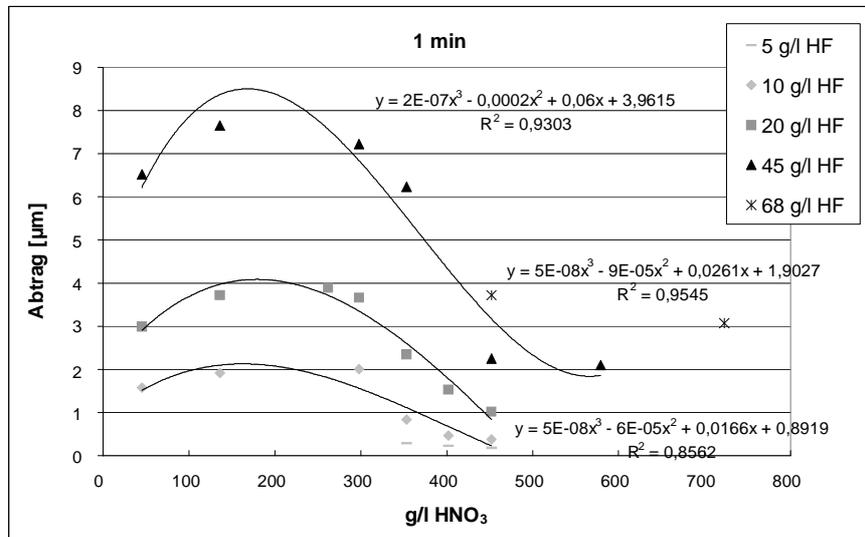


Abb. 6.9 Abhängigkeit des Metallabtrages von der Salpetersäurekonzentration nach einer Minute und für mehrere Fluorwasserstoffsäurekonzentrationen (mit polynomischen Regressionsansätzen).

Dennoch finden die in Gl. (6-22) beteiligten Reaktionen auch teilweise konsekutiv statt (die Oxidbildung nach der Oxidation), was eine detaillierte Modellierung des gesamten Phänomens noch komplizierter macht. Weitere konsekutive Reaktionen, die parallel zur Oxidbildung auftreten, sind die Fluorokomplexbildungen nach Gl. (6-11) und (6-12). Somit hängen alle Faktoren der definierten polynomischen Funktion von der Fluorwasserstoffsäurekonzentration ab. Dadurch ist also die Ermittlung einer Gleichung für die Metallauflösung in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration komplex. Unter Berücksichtigung einer Nettoreaktion kann man dagegen den Metallabtrag in Funktion von allen Einflussparametern mit einer einfachen Gleichung darstellen (Gl. (6-17)). Mit dieser Gleichung und den in Tabelle 6.1 ermittelten Parametern findet man eine zumindest hinreichende Annäherung des realen Metallabtrages.

6.1.7 Fehlerbetrachtung

Die vermutlich signifikantesten Fehler erhielt man bei den Versuchen mit dem höchsten Metallabtrag. In diesen Fällen erwärmte sich die Lösung infolge der exothermen Reaktionen stärker. Mit unterschiedlichen Abkühlungsraten der Lösung wurden abweichende Abträge erhalten.

Aufgrund unterschiedlicher Oberflächenzustände zwischen den verschiedenen geschliffenen Proben (Aufschmierungen und Oxiddicken) können ebenso Abweichungen bei der Metallabtragsermittlung auftreten.

Mit den Versuchswiederholungen konnten jedoch die ermittelten Tendenzen bestätigt werden. Die erhaltenen Messergebnisse dienen deshalb dazu, Ansätze bzgl. der kinetischen Betrachtung zu generieren.

6.2 Korrosionspotenzial

Das Korrosionspotenzial von Titan wurde in ausgewählten Ätzlösungen ohne Strömung für ca. 17 Minuten gemessen. Im Anhang A15 ist zu sehen, dass sich das Potenzial nach ca. 2 Minuten stabilisiert. Dies entspricht der Erreichung eines dynamischen Gleichgewichtes der an der Metalloberfläche auftretenden Reaktionen, so dass diese Oberfläche durch eine mit der Zeit konstante Oxidschicht bedeckt ist (s. Theorie der Lokalelemente im Kap. 3.2.2.3). In diesem Zustand soll die Auflösungsgeschwindigkeit über die Zeit nahezu konstant bleiben, was den Ergebnissen im Kapitel 6.1.1 entspricht.

Anhand der erhaltenen stationären Werte (in Abb. 6.10 dargestellt) kann man festhalten, dass das Auflösungspotenzial im Allgemeinen mit Erhöhung der Salpetersäurekonzentration zunimmt. Bei Salpetersäurekonzentrationen über 400 g/l ist das Potenzial relativ hoch, d.h. die Metallfläche ist nach der Theorie der Lokalelemente dicht mit Oxiden bedeckt (s. Kapitel 3.2.2.3). Bei diesen hohen Salpetersäurekonzentrationen wird also die Passivierung stark begünstigt, wie im Kapitel 6.1.3 aus den beobachteten niedrigen Auflösungsgeschwindigkeiten bereits abgeleitet. Bei Salpetersäurekonzentrationen zwischen 350 g/l und 300 g/l wird das Potenzial im Vergleich zu höheren Konzentrationen stark herabgesetzt. Daraus kann man nach der Theorie der Lokalelemente wiederum ableiten, dass bei kleineren Salpetersäurekonzentrationen als 300 g/l die Titanoberfläche Oxide aufweist, die um ein Vielfaches poröser sind als bei höheren Konzentrationen. Dies untermauert ebenso die Diskussion im Kapitel 6.1.3.

Im niedrigen Salpetersäurekonzentrationsbereich nimmt das Potenzial mit Erhöhung dieser Konzentration ebenfalls zu. In diesem Bereich steigt jedoch die Metallauflösung mit Erhöhung der Salpetersäurekonzentration bei niedrigen Zeiten oder bei hohen Flusssäurekonzentrationen (aufgrund der Oxidationswirkung der Salpetersäure). Trotzdem steigt damit das Auflösungspotenzial. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit Zunahme der Salpetersäurekonzentration sich in diesem Bereich mehr Titanionen an der Oberfläche ansammeln, die keine Oxide bzw. Fluorokomplexe bilden. Diese Titanionen führen nach der Nernst-Gleichung (Gl. (3-7)) zu einer Erhöhung des Potenzials. Aus diesem Grund ist das Potenzial nicht immer direkt mit der Auflösungsgeschwindigkeit vergleichbar.

Mit der Zeit steigt im Allgemeinen das Auflösungspotenzial (s. Anhang A15), was auf eine Passivierung (Wachstum der Oxidschicht) bzw. Ansammlung von Titanionen an der Oberfläche mit der Zeit hindeutet. Dies untermauert die Diskussionen in den Kapiteln 6.1.1 und 6.1.3. Die Abtragungsgeschwindigkeit nimmt bei hohen Konzentrationsverhältnissen von Salpetersäure zu Flusssäure, entsprechend einer Passivierung, mit der Zeit ab. Jedoch nimmt diese Geschwindigkeit bei geringen Verhältnissen von diesen Konzentrationen, entsprechend einer Oxidauflösung, mit der Zeit zu. Im letzten Fall steigt dabei das Auflösungspotenzial wahrscheinlich aufgrund einer Ansammlung von Titanionen an der Oberfläche, die allerdings noch keine Passivierung begünstigen.

Bei sehr hohen Salpetersäurekonzentrationen nimmt das Auflösungspotenzial des Titans mit der Zeit ab. Diese Abnahme des Potenzials entspricht der Auflösung der am Anfang vorhandenen Oxidschicht, welche bei den anderen Lösungszusammensetzungen viel schneller aufgelöst wurde. Dass in diesem Falle die Abtragungsgeschwindigkeit in den ersten zwei Minuten leicht abnimmt, kann auf eine schnellere Auflösung dieser Oxidschicht zurückgeführt werden.

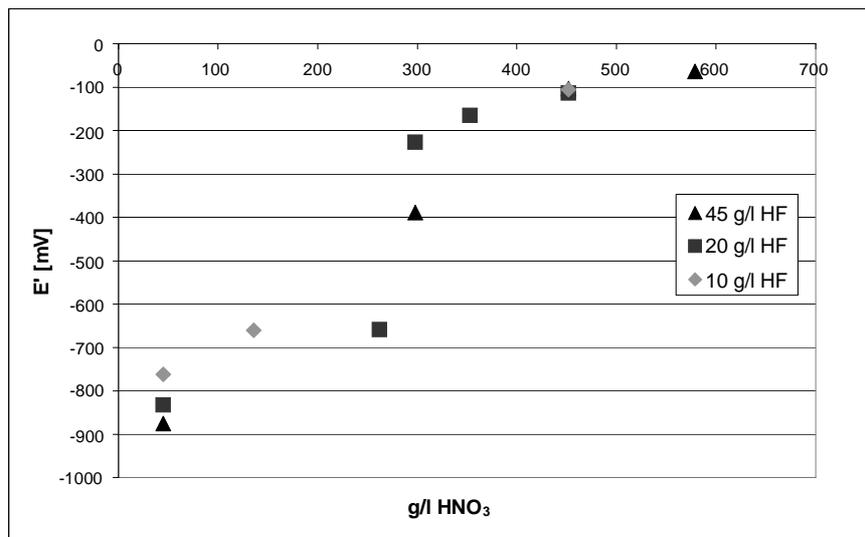


Abb. 6.10 Stationäres Auflösungspotenzial des Titans in HF/HNO₃-Ätzlösungen, ohne Strömung, bei 20°C, in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration, bei verschiedenen Flusssäurekonzentrationen.

Bei den mittleren Salpetersäurekonzentrationen zwischen 300 g/l und 350 g/l variiert das Auflösungspotenzial mit der Zeit extrem bis hin zu höheren Werten. In diesen Fällen wird die Passivierung nach einer bestimmten Zeit dominant, wie aus der starken Variation der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Zeit (s. Kap. 6.1.1) ebenso abgeleitet werden kann. Bei 300 g/l HNO₃ und 20 g/l HF schwankt das Potenzial stark. In diesem Fall konkurrieren die Auflösungs- und Passivierungsreaktionen.

Bei konstanter Konzentration an Salpetersäure nimmt das Korrosionspotenzial des Titans mit Zunahme der Flusssäurekonzentration leicht ab, da durch die Fluoridionen die Oxidauflösung gefördert wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Titans steigt entsprechend. Jedoch variiert das Auflösungspotenzial mit der Flusssäurekonzentration in dem untersuchten Bereich nicht so signifikant, wie mit der Salpetersäurekonzentration.

6.3 Metallographische Untersuchungen

Die geätzten Bleche wurden mittels der REM (Rasterelektronenmikroskopie) untersucht. Dadurch wurde festgestellt, dass erst bei einem erreichten Metallabtrag je nach Lösung zwischen 12 und 20 μm eine gleichmäßige Metalloberfläche frei von Schleifaufschmierungen erhalten wurde.

Somit wurde die Anforderung bzgl. eines minimalen Metallabtrages des Vorätzens bestätigt, die bei den Vorversuchen mit der HSO-Aktivbeizlösung abgeschätzt wurde, um eine verbesserte Haftfestigkeit der galvanischen Beschichtung zu gewährleisten (siehe Kapitel 5.1). Erst mit einer gleichmäßigen Mikrostruktur der Metalloberfläche wird das nachfolgende Aktivbeizen optimal (siehe Kapitel 5.2), was für die Haftfestigkeit der anschließend aufgetragenen Metallschicht eine wesentliche Rolle spielt.

Die Schleifstrukturen bzw. Rillen aus der mechanischen Bearbeitung verschwinden nicht komplett nach dem Vorätzen, jedoch wirkt diese homogene Metallstruktur beim Aktivbeizen nicht beeinträchtigend.

Zwischen den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Vorätzlösungen kann der erforderliche Metallabtrag, um eine gleichmäßigen Oberfläche zu erhalten, variieren. Je höher die Flusssäurekonzentration im Vergleich zu der Salpetersäurekonzentration, desto schneller verschwinden die vorhandenen Ungleichmäßigkeiten, d.h., bereits bei einem niedrigeren Metallabtrag erhält man eine gleichmäßige Metallmikrostruktur.

Mit mehr Flusssäuregehalt können die Oxidschichten schneller aufgelöst werden, da die Fluoridionen mit den dissoziierten Titanionen komplexieren. Daher verschwinden dickere Oxidschichten, die auf geschliffenen Oberflächen ungleichmäßig verteilt sein können, schneller. Andererseits ist das Ätzen mit Flusssäure von dem Oberflächenpotenzial im Mikrobereich abhängig. Auf diese Weise ist die Abtragungsgeschwindigkeit nicht auf der gesamten Metalloberfläche identisch und Ungleichmäßigkeiten können schneller verschwinden. Die deformierten Oberflächenschichten, die bei den mechanischen Bearbeitungsprozessen entstehen, sind dichter an Versetzungen – welche eine erhöhte Oberflächenenergie verfügen – und Eigenspannungen [136]. Dies verursacht eine stärkere Reaktivität dieser Schichten. Diese sind unedler als der Rest der Metallfläche. Vom

Bearbeitungswerkzeug oder aus der Atmosphäre aufgenommene Verunreinigungen verändern zudem das elektrochemische Potenzial und begünstigen über die Bildung von Lokalelementen die selektive Löslichkeit.

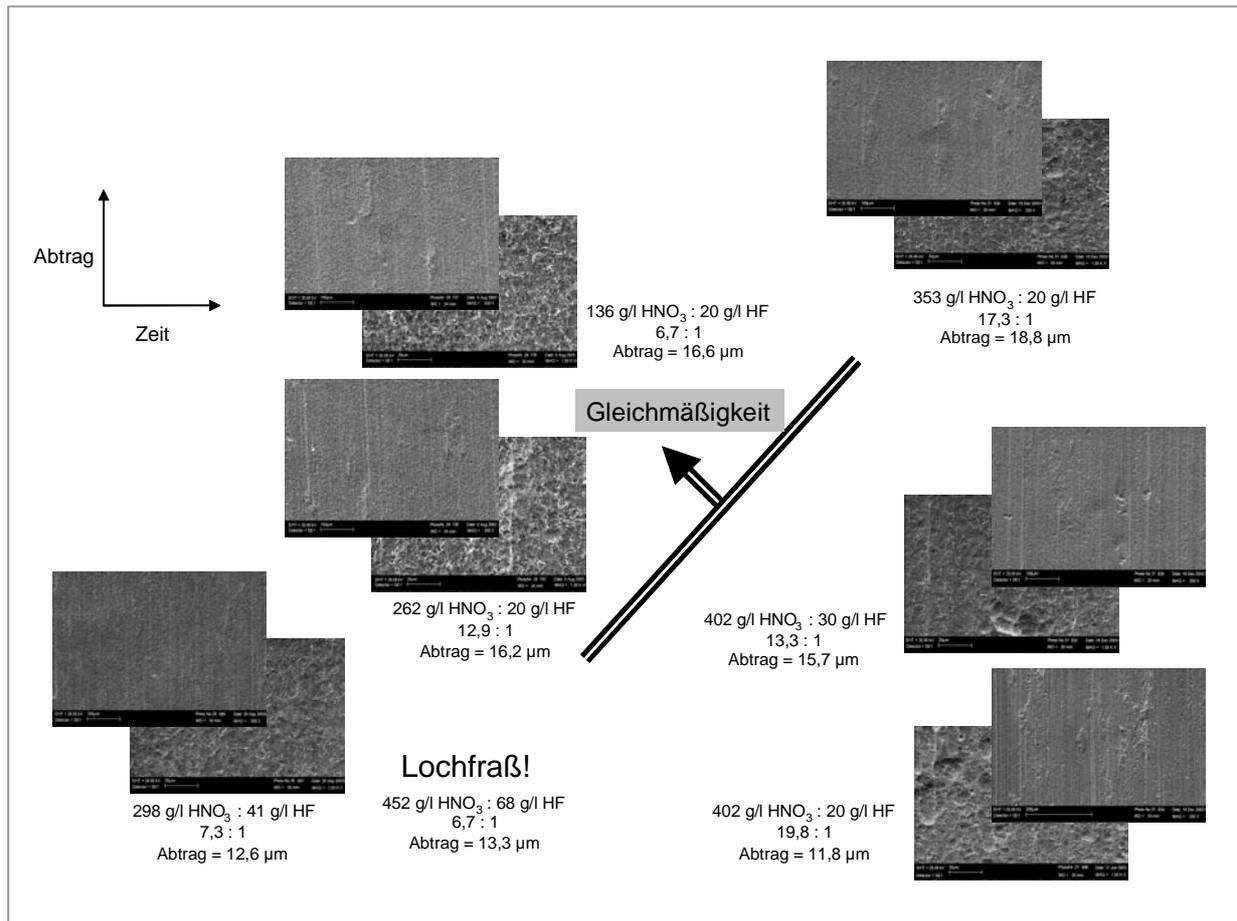


Abb. 6.11 REM-Aufnahmen von unterschiedlich geätzten Blechen.

Mit Erhöhung der Salpetersäurekonzentration wird die Abhängigkeit der Abtragungsgeschwindigkeit von dem Oberflächenpotenzial vermindert, die Metallabtragungsgeschwindigkeit wird ähnlicher auf der gesamten Fläche und daher wird die Metalloberfläche langsamer gleichmäßig. Mit mehr Salpetersäuregehalt wird im Allgemeinen die Passivierung gefördert (siehe die Diskussion im letzten Kapitel) und so wird weniger Metallfläche der Ätzlösung ausgesetzt. Demzufolge wird der Lokalstrom an diesen Metallflächen nach der Theorie der Lokalelemente stärker von dem Übergang der Titanionen von fester zu wässriger Phase beherrscht. Somit hängt der Lokalstrom weniger von dem Auflösungspotenzial des Metalls ab und die Auflösungsgeschwindigkeit gleicht sich auf der gesamten Metalloberfläche aus.

Ferner ist aus den metallographischen Aufnahmen noch festzuhalten, dass bei hohen Flusssäurekonzentrationen in Verbindung mit relativ hohen Salpetersäurekonzentrationen

Lochfraß stattfindet. In diesem Falle tritt der Lokalstrom, einerseits, aufgrund der hohen Salpetersäurekonzentration in relativ kleinen Metallflächen auf. Andererseits ist der Lokalstrom aufgrund der hohen Flusssäurekonzentrationen relativ hoch. Dies verursacht einen stärkeren örtlichen Angriff.

6.4 Rauigkeit

Von den geätzten Blechen wurde zusätzlich die Rauigkeit mechanisch gemessen. Diese wurde sowohl in der Schleifrichtung (längs über die Länge des Bleches: $R_{a,längs}$) als auch quer zur Schleifrichtung (quer über die Länge des Bleches: $R_{a,quer}$) ermittelt.

$R_{a,quer}$ ist immer größer als $R_{a,längs}$, denn $R_{a,quer}$ erfasst die Schleifstrukturen, die nach dem Ätzen immer noch vorhanden sind. $R_{a,längs}$ ermittelt dagegen nur das Oberflächenprofil, das aus der chemischen Behandlung resultiert.

Die $R_{a,längs}$ -Werte schwanken in dem Bereich zwischen 0,15 und 0,45 μm . Aus der Abb. 6.12 ist eine leichte Abhängigkeit des $R_{a,längs}$ -Wertes von der Salpetersäurekonzentration zu sehen. Je höher diese Konzentration in der Behandlungslösung ist, desto niedriger wird die Rauigkeit der Titanoberfläche. Diese Beobachtung kann durch die schwächere Abhängigkeit des Ätzens vom Oberflächenpotenzial mit Erhöhung der Salpetersäurekonzentration (siehe vorheriges Kapitel) erklärt werden. Wie im letzten Kapitel erwähnt, hängt das Ätzen mit Flusssäure vom Potenzial der Metallfläche ab. Das Korrosionspotenzial des Metalls variiert zum einen mit der Zusammensetzung der zwei verschiedenen Phasenkörner (α und β) und zum anderen variiert dieser mit der Kristallorientierung, was sich auf die unterschiedliche Atomdistanz der verschiedenen kristallographischen Richtungen bezieht. Die Metallauflösungsgeschwindigkeit in Flusssäure (bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen) hängt somit von der Legierungsphase und von der Kristallorientierung des Metalls ab (diese letzte Abhängigkeit wird Anisotropie genannt). Auf diese Weise entsteht beim Ätzen ein bestimmtes Oberflächenprofil. Mit einer geringeren Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Korrosionspotenzial im Mikrobereich bei Zunahme der Salpetersäurekonzentration wird die gesamte Metallfläche gleichmäßiger geätzt und die Rauigkeit nimmt ab.

Bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen wird die Oberflächenrauigkeit umso höher, je höher die Flusssäurekonzentration ist.

Der $R_{a,quer}$ -Wert beträgt ca. 0,6 μm , schwankt aber mit der Lösungszusammensetzung. Mit Abnahme der Salpetersäurekonzentration steigt einerseits durch die Stärkung der Abhängigkeit der Auflösung vom Korrosionspotenzial des Metalls die Rauigkeit. Andererseits sinkt mit Abnahme dieser Konzentration $R_{a,quer}$, weil die Schleifrillen, die wahrscheinlich mit

unedleren Schichten vom Bearbeitungsprozess überzogen sind, stärker abgetragen werden können. Daraus resultiert, dass $R_{a,quer}$ um den genannten Wert variiert. Diese Schwankungen sind stärker bei höheren Flusssäurekonzentrationen, da in diesem Falle beide genannten, entgegengerichteten Effekte stärker werden.

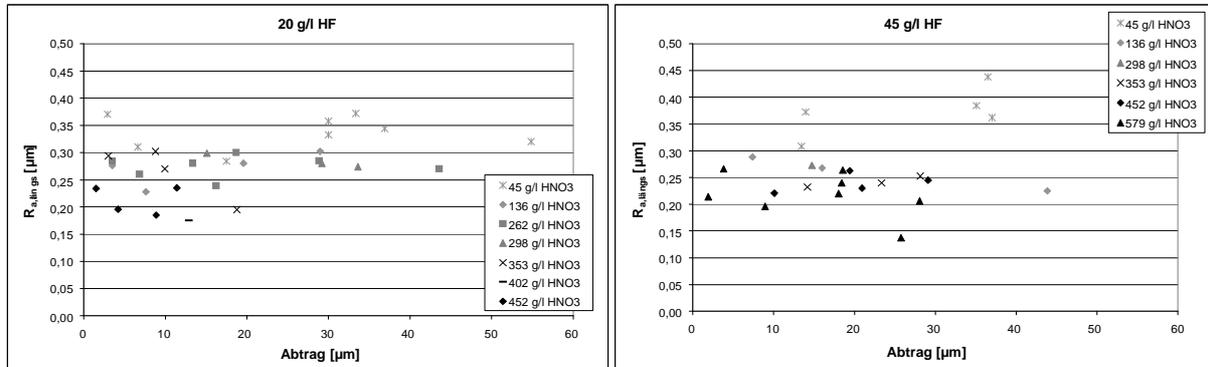


Abb. 6.12 Oberflächenrauigkeiten des Titans nach unterschiedlichen Ätzvorgängen (mit verschiedenen Säurekonzentrationen und in Abhängigkeit des Metallabtrages).

6.5 Einfluss des Vorätzens auf das Aktivierungsverfahren

Verschiedene Aktivierungsverfahren mit nachfolgender Beschichtung wurden durchgeführt, bei welchen der Vorätzschritt (immer mit einem Metallabtrag von mindestens 14 µm, um eine gleichmäßige Oberfläche zu erzeugen) variiert wurde. Dabei wurden unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten generiert. Extreme Rauigkeiten wurden durch mechanische Bearbeitungen erzeugt (kleine Rauigkeiten durch Polieren und hohe durch Al_2O_3 -Nassstrahlen). Die anderen zwei Schritte des Verfahrens wurden nachfolgend identisch durchgeführt: Aktivbeizen in der HSO-Aktivbeizlösung bei 50°C, 10 Min. und Aktivierung in 50 W%-Schwefelsäure bei 50°C, 10 Sek.

Der Einfluss der beim ersten Schritt des Verfahrens erhaltenen Rauigkeit auf die erzielte Haftfestigkeit der Nickelbeschichtung war deutlich zu erkennen. Aus Abbildung 6.13 ist zu ersehen, dass eine mittlere Rauigkeit (R_a) zwischen 0,25 und 0,28 µm die Haftfestigkeit der am Ende aufgetragenen Beschichtung begünstigt.

Mit den REM-Aufnahmen von Blechproben, die nach dem jeweils unterschiedlichen Vorätzschritt aktivbeizt wurden, ist der diskutierte Einfluss der beim Vorätzen erhaltenen Rauigkeit auf die Beschichtungshaftfestigkeit zu erklären. Aus den genannten Bildern (s. Abb. 6.14) ist zu schließen, dass die Ausgangsrauigkeit des Titans beim Aktivbeizen eine wesentliche Rolle spielt. Sowohl bei einer zu niedrigen als auch bei einer zu hohen Ausgangsrauigkeit bilden sich keine dichten Schichten aus Kryolithkristallen. Niedrige

Ausgangsrauigkeiten führen zu einer weit verstreuten Keimbildung. Dagegen wird eine höhere Ausgangsrauigkeit eine dichtere Bildung von Keimen auf der Metalloberfläche begünstigen, die wahrscheinlich an den Rauigkeitsmaxima der Fläche stattfindet. Bei zu hohen Ausgangsrauigkeiten bilden sich die Kristallkeime erneut zu weit auseinander, da sich in diesem Fall wahrscheinlich die Bildungen von Keimen auf den verschiedenen Rauigkeitsmaxima gegeneinander stören. Die Kristalle können sich bei einer zu hohen Oberflächenrauigkeit ebenso zu nah aneinander ordnen und folgend wachsen die Kristalle in überbrückter, nicht dichter Form.

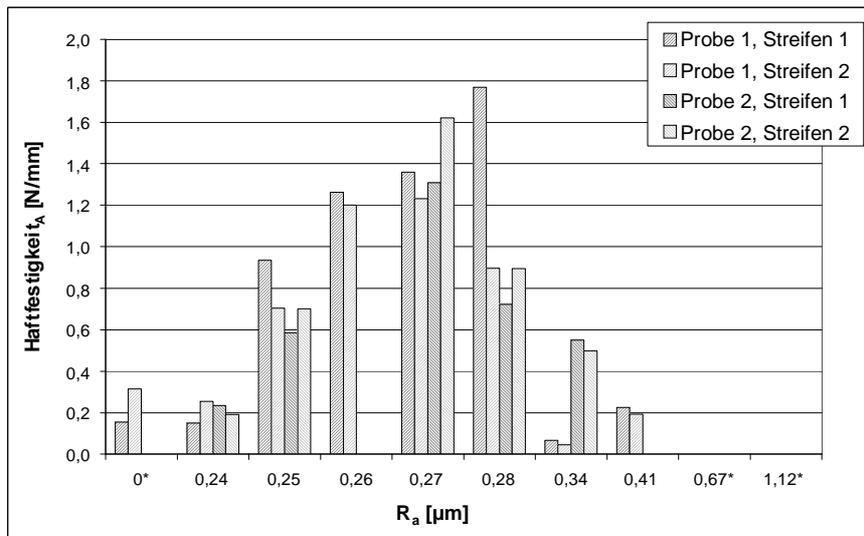


Abb. 6.13 Haftfestigkeit_A der Nickelbeschichtung – ermittelt durch den Abziehtest – in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit nach dem Vorätzen. (Die Rauigkeiten sind hier als Mittelwerte aus zwei oder drei Blechen errechnet, an welchen wiederum die Rauigkeit an fünf verschiedenen Stellen gemessen wurde). * Diese Rauigkeiten wurden mechanisch erzeugt: 0 – durch mechanisches Polieren; 1,12 – durch Strahlen.

Die resultierende Oberflächenrauigkeit, die unter der Kristallschicht beim Aktivbeizen entsteht, hängt von der Form der Kristallbildung ab, wie in Abbildung 6.14 zu sehen ist. Nur wenn sich eine dichte Kristallschicht bildet (also im Falle einer mittleren Ausgangsrauigkeit), wird dabei eine hohe Oberflächenrauigkeit mit tiefen und engen Vertiefungen erzeugt. Ausschließlich die verbleibenden Metallflächen zwischen den sich bildenden Kristallen werden in der Aktivbeizlösung weiter geätzt. Dadurch entsteht bei eng aneinander wachsenden Kristallen die diskutierte Struktur. Diese Struktur ermöglicht letztendlich eine verbesserte Verankerung der Beschichtung. Somit wird also erklärt, warum durch ein Vorätzen bis zu einer mittleren Oberflächenrauigkeit eine höhere Haftfestigkeit der galvanischen Beschichtung erzielt wird.

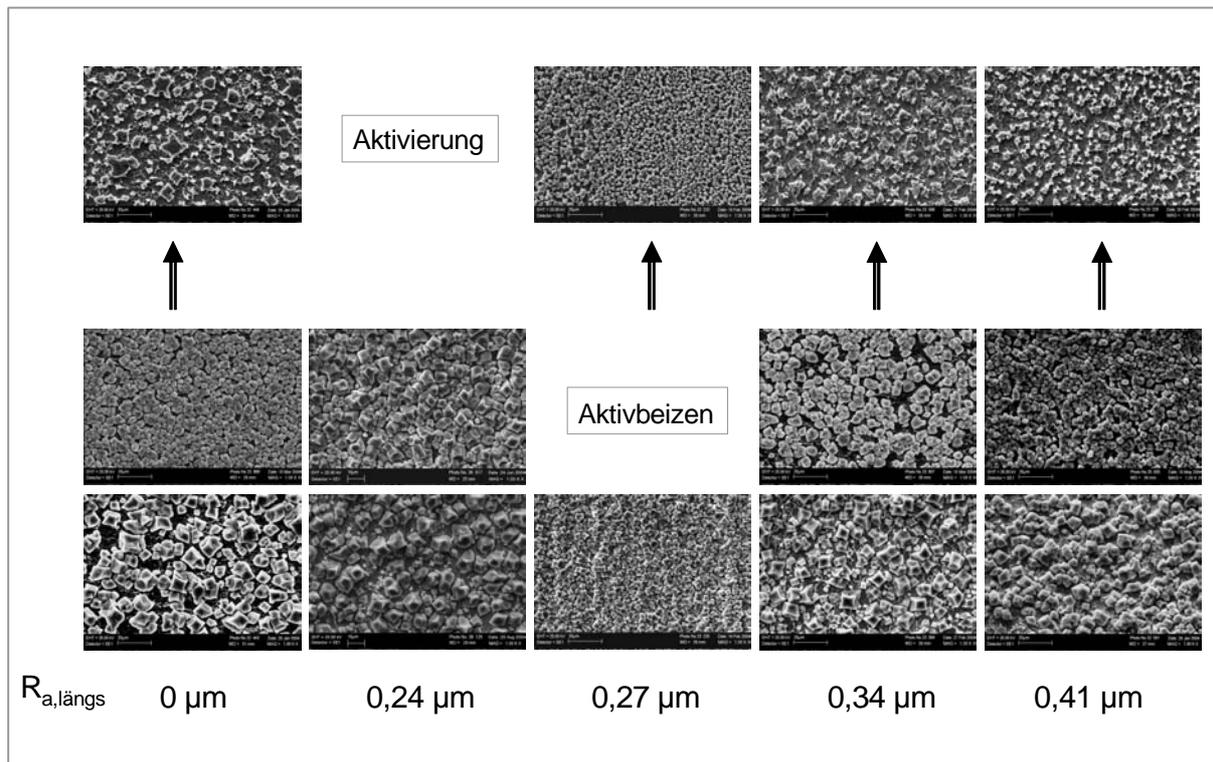


Abb. 6.14 REM-Aufnahmen von aus unterschiedlichen Ausgangsrauigkeiten aktivgebeizten und aktivierten Blechen.

6.6 Optimale Auswahl der Vorätzlösung

Um eine optimale Beschichtungshaftfestigkeit bei dem in dieser Arbeit untersuchten Aktivierungsverfahren zu erhalten, sind mit dem Vorätzschritt hauptsächlich zwei Ziele zu erfüllen. Es muss eine gleichmäßige Metalloberflächenmikrostruktur durch einen ausreichenden Metallabtrag (zwischen 12 und 20 μm , je nach Lösung) erzeugt werden. Weiterhin muss dabei eine bestimmte Oberflächenrauigkeit (zwischen 0,25 und 0,28 μm) generiert werden.

Eine minimale Behandlungszeit ist bei der Optimierung des Verfahrens von Interesse. Eine hohe Abtragungsgeschwindigkeit erhält man mit Ätzlösungen aus hohen Flusssäurekonzentrationen in Verbindung mit Salpetersäurekonzentrationen zwischen 45 g/l und 350 g/l, wie aus den Kapiteln 6.1.2 und 6.1.3 (und insbesondere aus Abbildung 6.4) zu schlussfolgern ist. Mit den untersuchten Ätzlösungen aus diesen Salpetersäurekonzentrationen liegt der erforderliche Metallabtrag für eine gleichmäßige Oberfläche zudem im niedrigen Bereich zwischen 12 und 16 μm . Dieser Metallabtrag kann mit diesen Lösungen schon nach einer Behandlungszeit zwischen zwei und fünf Minuten je nach Zusammensetzung erreicht werden.

Die gewünschte Oberflächenrauigkeit erhielt man bei den durchgeführten Versuchen mit den Lösungen aus Salpetersäurekonzentrationen zwischen 136 g/l und 298 g/l (siehe Abb. 6.12). Diese Konzentrationen liegen in dem Bereich maximaler Abtragungsgeschwindigkeit. Das heißt, dass man durch Ätzen mit diesen Salpetersäurekonzentrationen den gewünschten Oberflächenzustand, und zwar in kürzester Zeit, erhält. Dabei wird der gewünschte Metallabtrag schneller erreicht, je höher die Flusssäurekonzentration der Ätzlösung ist. Damit der angestrebte Metallabtrag mit diesen Lösungen erreicht wird, sind die erforderlichen Behandlungszeiten der jeweiligen Lösungskonzentrationen aus Tabelle 6.2 zu entnehmen.

		g/l HF		
		10	20	45
g/l HNO ₃	136	10 Min	5 Min	2 Min
	298	15 Min	5 Min	2 Min

Tabelle 6.2 Erforderliche Behandlungszeiten, um einen Metallabtrag zwischen 12 und 16 µm zu erreichen (bei verschiedenen Lösungszusammensetzungen, bei denen eine optimale Rauigkeit bzgl. des Aktivierungsverfahrens erzeugt wird).

Bei sehr hohen Flusssäurekonzentrationen und daher hohem Metallabtrag tritt jedoch die Gefahr auf, dass zu viel Wasserstoff ins Material aufgenommen wird und daraus resultierend das Metall versprödet [46]. Nach der Norm ASTM B600 soll das Verhältnis zwischen Salpetersäure- und Flusssäurekonzentration beim Beizen 10:1 betragen, damit die Wasserstoffaufnahme minimiert wird. Um diese Voraussetzung zu erfüllen und gleichzeitig in dem Salpetersäurekonzentrationsbereich der Tabelle 6.2 zu liegen (um einen optimalen Oberflächenzustand in kurzer Zeit zu erhalten), sind Lösungen aus der Tabelle 6.2 mit Flusssäurekonzentrationen zwischen 10 g/l und 20 g/l zu wählen. Da die höchste Abtragungsgeschwindigkeit mit 20 g/l Flusssäure erreicht wird, jedoch aber damit eine höhere Chemikalienmenge verbraucht wird, wurde folgende der getesteten Lösungen zum Vorätzen bei den weiteren Entwicklungsversuchen des Aktivierungsverfahrens ausgewählt: 16 g/l HF + 208 g/l HNO₃.

Bei den in diesem Prozess erforderlichen Ätzzeiten wurde jedoch später durch Heißextraktion (siehe Kapitel 4.9) bewiesen, dass keine merkliche Wasserstoffaufnahme sogar beim Verhältnis zwischen Salpetersäure- und Flusssäurekonzentration von 6:1 nach fünfzehn Minuten auftrat (siehe Anhang A57). Demzufolge kann eine Lösung aus 45 g/l Flusssäure und ca. 300 g/l Salpetersäure ebenso ohne Versprödungsprobleme verwendet werden, mit der eine optimale Titanoberfläche für den nachfolgenden Aktivierungsprozess schon nach zwei Minuten erreicht wird.

7 AKTIVBEIZEN

Der zweite Schwerpunkt der Untersuchungen zur Entwicklung des vorgeschlagenen Titanaktivierungsverfahrens liegt in der Analyse und Modellierung sowie Optimierung der beim Aktivbeizen (zweiter Schritt des Prozesses) stattfindenden chemischen und physikalischen Phänomene. Das Ziel hierbei (ausgehend von den Betrachtungen in Kapitel 5.2) ist hauptsächlich die Erzeugung einer für die Haftung der Beschichtung optimalen Oberflächenrauigkeit¹⁰, die, entsprechend der Herstelleranforderungen (s. Zielstellung im Kap. 2.1), bei einer maximalen Temperatur von 50°C erreicht werden soll.

Beim Aktivbeizen¹¹ finden auf der Metalloberfläche, wie schon im Kapitel 5.2 diskutiert wurde, zwei Hauptvorgänge statt, zum einen das Ätzen des Titans und zum anderen das Wachstum einer Kristallschicht (Na_3AlF_6), welche sich mit dem aus der Legierung herausgelösten Aluminium und den in der Lösung befindenden Na^+ - und F^- -Ionen bildet. Der parallele Verlauf dieser beiden Phänomene ermöglicht die Bildung einer großen Oberflächenrauigkeit. Dies wird in den Diskussionen der Kapitel 7.4.3 und 7.7.3 untermauert. Die Entwicklung dieser Rauigkeit (ausgewertet sowohl aus Rauigkeitsmessungen als auch aus Bildanalysen von REM-Aufnahmen) wird also in Zusammenhang mit dem Verlauf sowohl des Ätzens – bzw. des *Aktivbeizabtrages* des Metalls – als auch der Kristallisation – bzw. des *flächenspezifischen Kristallgewichts* – analysiert.

Die Kinetik der beiden Aktivbeizvorgänge wird mit sauren Na^+ - und F^- -, bzw. BF_4^- -haltigen Lösungen bei unterschiedlichen Konzentrationen und pH-Werte beginnend bei 20°C und dann bei höheren Temperaturen untersucht. Der Einfluss der variierenden Parameter auf dem Ablauf der stattfindenden Reaktionen wird diskutiert und durch ein vorgeschlagenes Kinetikmodell untermauert.

Durch Korrelationen zwischen den gewonnenen Kinetikerggebnissen, der Kristallgröße und der erzeugten Rauigkeit und letztlich durch die Abhängigkeit der Haftfestigkeit der aufgetragenen Beschichtung von dem Oberflächenprofil wird eine systematische Modellierung des Aktivbeizens gewonnen, die letztendlich zur Optimierung des Verfahrens führen wird.

Zum Schluss werden das Ausmaß und der Verlauf der Aktivierung durch Ruhepotenzialmessungen untersucht. Das Elektrodenpotenzial wird mit den Vorgängen, die bei dem Aktivbeizen auf der Werkstoffoberfläche stattfinden, in Beziehung gesetzt.

¹⁰ Resultierend aus der HSO-Aktivbeizlösung bei 70°C wurde ein Oberflächenprofil gebildet, das eine ausreichende Haftfestigkeit der Beschichtung ermöglicht (siehe Kapitel 5).

¹¹ In dieser Arbeit wird jede Behandlung der untersuchten aluminiumhaltigen Titanlegierungen in sauren Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen *Aktivbeizen* genannt, bei denen sich Kryolith auf der Metalloberfläche bilden kann.

7.1 Theoretische Grundlagen der Kristallisation

Kristallisation bedeutet thermodynamisch den Übergang z.B. eines gelösten Stoffes in den kristallisierten Zustand [35]. Dieser findet statt, wenn durch Veränderung der Zustandsvariablen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung) das Gleichgewicht der beiden Phasen überschritten und der neue Zustand mit einer geringeren freien Enthalpie stabil wird. Beim kinetischen Ablauf einer Kristallisation sind grundsätzlich zwei Vorgänge zu unterscheiden, und zwar die *Keimbildung*, d.h. das Entstehen kleinster Partikeln der neuen Phase, und das eigentliche *Kristallwachstum*, d.h. das Wachstum von solchen Kristallen, die bereits eine gewisse Größe erreicht haben [35].

Erreicht ein Keim unter Aufwendung der Keimbildungsarbeit eine kritische Größe, ist dieser stabil und wird weiter wachsen. Der Kristall wächst durch Adsorption weiterer Teilchen aus der übersättigten Phase am Keim und nachfolgenden Einbau in die Struktur der neuen Phase. Das Kristallwachstum ist ein vor allem kinetisch bestimmter Prozess.

Die *heterogene Keimbildung* – d.h. die Keimbildung, bei der sich die Keime an Fremdpartikeln oder auf kristallinen oder nicht kristallinen Unterlagen abscheiden (Fall des Aktivbeizens des Titans) – wird meist in zwei Schritten beschrieben [35]. Zuerst findet die Bildung einer Adsorptionsschicht aus der übersättigten Phase auf dem Substrat statt, in der es dann durch Diffusion und zufallsbedingte Fluktuationen zur eigentlichen heterogenen Keimbildung kommt. Danach wachsen die gebildeten Keime weiter.

Wie bereits im Kapitel 5.2 erläutert, ist die spezifische Grenzflächenenergie des Keimes bei einer heterogenen Kristallisation geringer, als bei der homogenen Kristallisation. Demzufolge ist die Keimbildungsarbeit bei der heterogenen Kristallisation geringer [35]. Die heterogene Keimbildung ist also gegenüber der homogenen begünstigt.

7.2 Ausgangsuntersuchungen mit der HSO-Aktivbeizlösung

(allg. Betrachtungen und Ziele zur Aktivierung)

Als Ausgangspunkt der Untersuchungen zum Aktivbeizen wurde der Verlauf der Kristallisation sowie des Metallabtrages mit der HSO-Aktivbeizlösung bei unterschiedlichen Temperaturen, pH-Werten und mit und ohne Strömung der Lösung über die Zeit ermittelt.

In der Abbildung 7.1 ist zu sehen, dass der Aktivbeizabtrag und das flächenspezifische Kristallgewicht bzw. die Kristallisation parallel nebeneinander mit der Zeit zunehmen, d.h., je höher der Metallabtrag wird, desto deutlicher wird auch die Kristallisation. Dies ist aus der Betrachtung heraus, dass sich die Kristalle mit dem vom Metall abgetragenen Aluminium bilden, zu erwarten. Letztlich kann man aus dem parallelen Verlauf schlussfolgern, dass beide Phänomene gleichzeitig stattfinden.

Sowohl der Aktivbeizabtrag als auch die Kristallisation wachsen anfänglich linear mit der Behandlungszeit. Später flacht, außer beim Beizen bei 20°C, die Steigung der Kurve ab. Dieses Verhalten lässt sich anhand von REM-Aufnahmen der behandelten Bleche belegen (s. Anh. A16). Mit steigender Kristallisation steigt die Bedeckung der Titanoberfläche mit Kristallpartikeln. Bei Zunahme der Bedeckung kann das Metall nur an einer geringeren Fläche angeätzt werden, der gesammte Metallabtrag nimmt ab und folglich wird die Kristallisation gehemmt. Die Kristallkeimbildung wird ebenso durch die Flächenbedeckung gehemmt. Die gewachsenen Kristalle hemmen also das Ätzen und das weitere Wachstum der Kristallschicht selbst. Bei 20°C ist zu beobachten, dass die Kristallschicht nach 20 Minuten noch nicht dicht ist (s. Anh. A16). Daher ändert sich bei dieser Temperatur der Gradient der Abtrags- und der Kristallisationskurven nach dieser Behandlungszeit nicht.

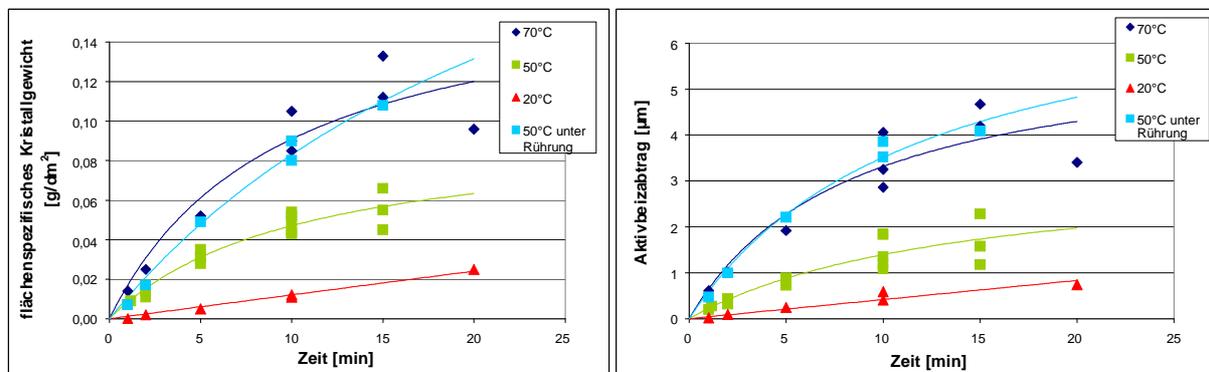


Abb. 7.1 Zeitlicher Verlauf des flächenspezifischen, gebildeten Kristallgewichtes (links) und des Metallabtrages (rechts) beim Aktivbeizen in der HSO-Lösung bei verschiedenen Temperaturen, mit und ohne Strömung. Punkte: Messwerte. Linien: Regressionen nach dem „Saturation-Growth-Model“ (Gleichungen (7-16) und (7-17)).

Mit steigender Temperatur wird das Titan stärker geätzt und die Kristallisation nimmt ebenso zu (siehe Abb. 7.1). Die Größe der nach einer bestimmten Behandlungszeit gebildeten Kristallpartikel wächst mit der Temperatur bzw. mit der Kristallisation (s. Anhang A16) und die darunter erzeugte Rauigkeit wird größer (s. Kapitel 5.2). Eine größere Rauigkeit (von ca. 0,47 µm), die bei 70°C erzeugt wird, ermöglicht letztendlich eine bessere Haftung der nach dem Aktivierungsverfahren aufgetragenen Beschichtung (siehe Haftfestigkeitstests, Abb. 5.1 in Kap. 5.1).

Die unterschiedlichen Partikelgrößen im stationären Zustand werden durch unterschiedliche Begünstigung der Keimbildung im Vergleich zum Kristallwachstum erreicht (s. Kap. 7.4.2). Als Folge der unterschiedlichen Partikelgrößen findet die Bedeckung der Metalloberfläche – bzw. die Abflachung der Kristallisations- und Aktivbeizabtragskurven – nicht bei jeder Behandlungsbedingung bei dem identischen flächenspezifischen Kristallgewicht statt. Bei größeren Kristallen wird die Bedeckungsschicht entsprechend dicker und damit steigt auch

das flächenspezifische Kristallgewicht. Der für die Bildung einer dickeren Schicht benötigte Aktivbeizabtrag ist ebenso höher. Weiterhin wird die Fläche des Metalls bei einem höheren Metallabtrag und der Bildung einer größeren Rauigkeit größer, auf welcher anschließend die Kristalle weiter wachsen können. In Abb. 7.2 wird die Entstehung der Kristalle bei einer begünstigten Keimbildung sowie bei einem begünstigten Wachstum dargestellt.

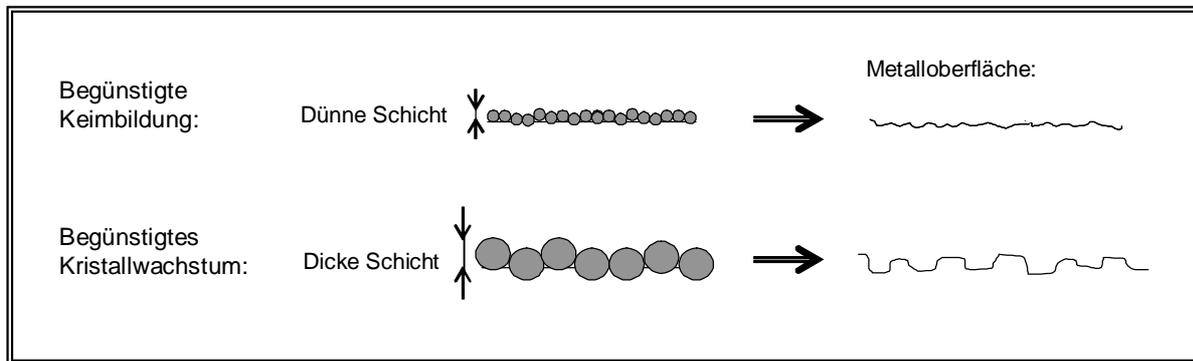


Abb. 7.2 Graphische Darstellung der gebildeten Partikelgrößen und Rauigkeit der Metalloberfläche bei unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen.

Unter Rühren der Aktivbeizlösung sind sowohl der Aktivbeizabtrag als auch die Kristallisation signifikanter als ohne Strömung (siehe Abb. 7.1). Beim Ätzen begünstigt die Strömung den Metallabtrag, wie im Kapitel 6.1.5 diskutiert wurde. Somit kann die Kristallisation beim Aktivbeizen zunehmen. Die Strömung begünstigt jedoch ebenso die Keimbildung, was aus der Beobachtung von kleineren Partikeln abzuleiten ist (s. Anhang A16). Obwohl sich kleinere Kristalle bilden, ist die Kristallisation bis zur Bedeckung entsprechend des Abtrages höher, da wahrscheinlich resultierend aus der Strömung die Kristalle enger aneinander und sogar aufeinander wachsen. Infolge der Streuung von kleineren Partikeln kann jedoch die Titanoberfläche gleichmäßiger angeätzt werden und trotz des höheren Metallabtrages wird das Rauigkeitsprofil flacher. Dies ist letztendlich bezüglich der Haftfestigkeit der erwünschten elektrochemischen Beschichtung beeinträchtigend, was mit einem Abziehtest untermauert wurde (Haftfestigkeit_A = 0,6-1 N/mm im Vergleich zu 1,2-1,4 N/mm ohne Strömung).

Ziel der weiteren Untersuchungen in diesem Kapitel ist es, Behandlungsbedingungen zu definieren, die bei einer maximalen Temperatur von 50°C einen hohen Metallabtrag und eine hohe Kristallisation ermöglichen. Eine gleichzeitige Begünstigung des Kristallwachstums ist erforderlich, damit große Kristalle wachsen können und sich demgemäß eine große Rauigkeit bilden kann. Hierbei wird die Aktivbeizkinetik (sowohl des Metallabtrages als auch der Kristallisation) bei verschiedenen Lösungszusammensetzungen, unterschiedlichen pH-Werten und bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

7.3 Kinetische Modellierung des Aktivbeizens

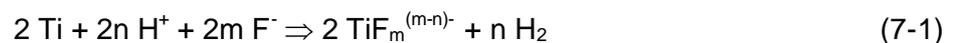
7.3.1 Analytische Beschreibung des Aktivbeizphänomens

In diesem Kapitel ist der Verlauf der beim Aktivbeizen stattfindenden Phänomene zu charakterisieren. Beim Aktivbeizen wird einerseits das Metall abgetragen. Gleichzeitig wachsen Kristallpartikel auf der Metalloberfläche, welche schrittweise das Metall bedecken, wie aus dem Abschnitt 7.2 zu entnehmen ist. Die Flächenbedeckung hemmt letztlich die beiden stattfinden Oberflächenvorgänge.

Durch phänomenologische Kinetikgesetze und unter Berücksichtigung der Bedeckung der Metallfläche, auf welcher die chemischen Reaktionen stattfinden, sind die zwei stattfindenden Vorgänge zu beschreiben.

Kinetik des Aktivbeizabtrages

Wenn das Titan¹² in sauren, fluoridhaltigen Lösungen angeätzt wird, finden die Reaktionen (3-11) bis (3-13), (6-11) und (6-12) statt, die durch folgende Gleichung bzgl. des Metallabtrages zusammengefasst werden können:



Bei der Anwesenheit von Nitrationen finden noch die Reaktionen (6-3) und (6-4) statt und die Titanauflösung kann durch die Gleichung (6-13) dargestellt werden. Ausgehend von dieser Reaktion und unter Betrachtung der Nitrat-, Fluorid- und Wasserstoffionen als einzelne Reaktanden analog zur Gleichung (7-1) kann der Metallabtrag beim Aktivbeizen durch folgende phänomenologische Kinetikgleichung definiert werden:

$$-\frac{dc_{\text{Ti}}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{H}^+}^{n_1} \cdot c_{\text{F}^-}^{n_2} \cdot c_{\text{NO}_3^-}^{n_3} \cdot (1 - \theta) \quad (7-2)$$

mit	c_{Ti}	Konzentration des Titans
	c_{H^+}	Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung
	c_{F^-}	Konzentration der Fluoridionen in der Lösung
	$c_{\text{NO}_3^-}$	Konzentration der Nitrationen in der Lösung

¹² In dieser Arbeit wird bzgl. der Diskussion des Metallabtrages meist ausschließlich das Titan berücksichtigt, da dieses das überwiegende Metall in den Titanlegierungen ist und außerdem ist dieses in fluoridhaltigen Lösungen sehr reaktiv. Offenbar können auch andere Legierungsbestandteile in den Aktivierungslösungen reagieren und mitaufgelöst werden. Beim Aktivbeizen spielt z.B. die Herauslösung des Aluminiums aus der Legierung eine wichtige Rolle.

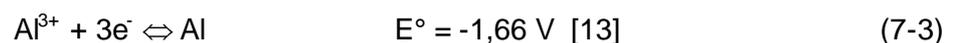
θ	Bedeckungsgrad der Metallfläche
n_1, n_2, n_3	Reaktionsordnungen bzgl. des jeweiligen Reaktanden
k_1	Geschwindigkeitskonstante des Aktivbeizabtrages

Das Titan wird nur an den Flächenanteilen angeätzt, die frei von den wachsenden Kristallpartikeln sind. Die Titanauflösung muss daher proportional der freien Metallfläche $(1 - \theta)$ sein, wie in Gleichung (7-2) dargestellt ist.

Der Bedeckungsgrad hängt von der Kristallisation ab. Da die Kristallisation bei dem Aktivbeizen mit der Behandlungszeit variiert, hängen der Bedeckungsgrad und somit die Abtragungsgeschwindigkeit von der Behandlungszeit ab. Ohne Kenntnis der Variation des Bedeckungsgrades mit der Zeit kann die Gl. (7-2) nicht abgeleitet werden und die Abhängigkeit des Metallabtrages von der Zeit – für eine bestimmte Aktivbeizlösung – ist somit nicht bestimmt. Diese Abhängigkeit wird im Kapitel 7.3.2.1 ausgehend vom zeitlichen Verlauf der experimentellen Daten ermittelt.

Zur Vereinfachung der Ätzreaktionen wurde als reagierendes Metall ausschließlich das Titan berücksichtigt. Es können alle Elemente der behandelten Titanlegierung dabei reagieren. Die ermittelte Kinetik entspricht der Auflösung der betroffenen Legierung.

Das Aluminium reagiert in sauren, fluoridhaltigen Lösungen analog wie das Titan. Aluminium ist ebenso ein sehr elektronegatives Metall und oxidiert nach folgender Gleichung:



In saurer Lösung wird das Aluminium der behandelten Titanlegierung ebenso angegriffen. Das oxidierte Ion bildet dann mit den Fluoridionen ebenfalls wie das Titan Komplexe:



Aus dem herausgelösten Aluminium bilden sich dann die beim Aktivbeizen entstehenden Kryolithkristalle (Na_3AlF_6).

Kinetik der Kristallisation

Aus den gebildeten Aluminiumfluorokomplexionen können mit den in der Lösung vorhandenen Natriumionen Natriumaluminiumfluoridkristalle nach Gleichung (7-5) ausscheiden:



Da die heterogene Kristallisation begünstigt ist (siehe Kap. 7.1), bilden sich Kryolithkristalle (Na_3AlF_6) auf der Metalloberfläche. Außerdem kann man vermuten, dass sich aufgrund der Herkunft des Aluminiums eine an Aluminiumfluorokomplexionen konzentriertere Diffusionsschicht der Lösung auf der Metallfläche bildet. Dies könnte ein Grund sein, warum keine Kristalle auf den Gefäßwänden sondern nur auf der Titanfläche entstehen.

Der Verlauf der in einer Aktivbeizlösung stattfindenden heterogenen Kristallisation kann kinetisch unter Betrachtung zweier unterschiedlicher Beiträge definiert werden. Einerseits findet die Bildung neuer Kristallkeime (bzw. die Keimbildung) auf der noch freien Werkstoffoberfläche statt. Andererseits erfolgt das Kristallwachstum der bereits gebildeten Keime. Beide Vorgänge bewirken die Bedeckung der Metallfläche mit Kristallen.

Die Keimbildung kann zur vereinfachten formalen kinetischen Definition als Summe der Adsorption und der Desorption auf der Metallfläche von reagierenden Teilchen, die Keime¹³ bilden, betrachtet werden.

Das Kristallwachstum resultiert ebenso aus der Summe von zwei Beiträgen. Einerseits werden weitere Teilchen aus der übersättigten Phase an den bereits gebildeten Keimen bzw. Kristallen eingebaut, d.h. eine weitere Kristallbildung auf der Kristalloberfläche findet statt. Andererseits werden jedoch die gebildeten Kristalle in saurerer Lösung aufgelöst (das Kryolith ist in saurer Lösung löslich, wie aus [118] und ebenso aus den Versuchen in den Kap 7.4.1.1 zu erschließen ist).

Die Kristallisation kann letztendlich als Ergebnis des Eintretens der vier genannten Vorgänge interpretiert werden:

$$\begin{aligned} \text{Kristallisation} = & \text{ Adsorption von sich bildenden Keimen auf der Metalloberfläche} \\ & + \text{ Desorption der Keime aus der Metalloberfläche} \\ & + \text{ Kristallbildung auf der Kristalloberfläche} \\ & + \text{ Kristallauflösung} \end{aligned} \quad (7-6)$$

Ausgehend von Gleichung (7-6) kann letztlich die Kinetik der Kristallisation (bzw. die Kristallisationsgeschwindigkeit) durch folgende phänomenologische Gleichung definiert werden:

$$\frac{dc_K}{dt} = k_a \cdot c_{\text{Na}^+}^{n_4} \cdot c_{\text{F}^-}^{n_5} \cdot c_{\text{Al}^{3+}}^{n_6} \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta_k + k_w \cdot c_{\text{Na}^+}^{n_7} \cdot c_{\text{F}^-}^{n_8} \cdot c_{\text{Al}^{3+}}^{n_9} \cdot c_{\text{K}}^{n_{10}} - k_A \cdot c_{\text{H}^+}^{n_{11}} \cdot c_{\text{K}}^{n_{12}} \quad (7-7)$$

¹³ Keime unterhalb der kritischen Größe werden *Subkeime* genannt [35]. Bevor die Subkeime durch weitere Adsorption und zufallsbedingte Fluktuationen die kritische, stabile Größe erreichen, können diese desorbiert werden.

mit	c_K	Konzentration von Kryolith auf der Metalloberfläche (bzw. flächenspezifisches Kristallgewicht)
	c_{Na^+}	Konzentration der Natriumionen in der Lösung
	$c_{Al^{3+}}$	Konzentration der Aluminiumionen in der Lösung
	θ_k	Bedeckungsgrad der Metallfläche mit Keimen
	n_4 bis n_{12}	Reaktionsordnungen bzgl. des jeweiligen Reaktanden
	k_a	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption von Keimen auf der Metalloberfläche
	k_d	Geschwindigkeitskonstante der Desorption von Keimen aus der Metalloberfläche
	k_w	Geschwindigkeitskonstante der Kristallbildung auf der Kristalloberfläche
	k_A	Geschwindigkeitskonstante der Auflösung der Kristalle

Zu Gleichung (7-7) ist anzumerken, dass die Adsorption von neuen Keimen nur an der freien Metallfläche $(1 - \theta)$ stattfindet. Hier wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind (die Adsorptionsenergie ist konstant auf der Metalloberfläche). Die Desorption tritt auf der mit Keimen bedeckten Fläche auf. Letztlich hängen die weitere Kristallbildung und die Auflösung von der vorhandenen Kristallfläche ab, die annähernd proportional zum flächenspezifischen Kristallgewicht ist.

Um eine vereinfachte kinetische Modellierung der beim Aktivbeizen auftretenden Kristallisation zu erhalten, bei welcher die Kristallisation nur in Funktion von externen bzw. messbaren Einflussparametern dargestellt ist, wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Die mit Keimen bedeckte Fläche θ_k ist proportional dem Bedeckungsgrad θ .
- Der Bedeckungsgrad θ ist proportional dem Verhältnis zwischen dem flächenspezifischen Kristallgewicht der gebildeten Kristalle c_K und dem flächenspezifischen Kristallgewicht bei Erreichung des Bedeckungsgrades 100% c_o .
- Die von Kristallen freie Metallfläche $(1 - \theta)$ ist proportional dem Verhältnis zwischen der Differenz $(c_o - c_K)$ und dem flächenspezifischen Kristallgewicht bei Erreichung des Bedeckungsgrades 100% c_o .
- Bei stationären Zuständen, bei welchen der Bedeckungsgrad kleiner als 100% ist, wird die freie Metallfläche mit $(c_o - c_K)/c_o$ als potentielle Fläche zur Bedeckung interpretiert.
- n_6, n_9, n_{10} und n_{12} sind annähernd 1.

- Die Konzentration der Aluminiumionen in der Lösung ist proportional dem erreichten Metallabtrag X.

Unter diesen Annahmen folgt aus Gleichung (7-7):

$$\frac{dc_K}{dt} = k'_a \cdot c_{Na^+}^{n_4} \cdot c_{F^-}^{n_5} \cdot X \cdot \frac{(c_o - c_K)}{c_o} - k'_d \cdot \frac{c_K}{c_o} + k'_W \cdot c_{Na^+}^{n_7} \cdot c_{F^-}^{n_8} \cdot X \cdot c_K - k'_A \cdot c_{H^+}^{n_{11}} \cdot c_K \quad (7-8)$$

mit k'_a, k'_d, k'_W, k'_A Konstanten, die unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen proportional zu den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten sind.

c_o erreichbares flächenspezifisches Kristallgewicht in der Aktivbeizlösung.

Somit hängt die Kristallisationsgeschwindigkeit vom Metallabtrag, den Konzentrationen von Natrium-, Fluorid- und Wasserstoffionen der Lösungen, dem momentanen und dem erreichbaren flächenspezifischen Kristallgewicht ab.

Weiterhin kann angenommen werden, dass bei jeder erreichten Aluminiumkonzentration in einer definierten Aktivbeizlösung, d.h. bei jedem erreichten Wert des Metallabtrages, ein dynamisches Gleichgewicht zwischen sich bildenden und zurückbildenden Kristallen erreicht wird. Die Summe der Keimbildungs- und der Kristallwachstumsbeiträge soll bei jedem erreichten Metallabtrag gleich der Summe der Desorptions- und der Auflösungsbeiträge sein:

$$k'_a \cdot c_{Na^+}^{n_4} \cdot c_{F^-}^{n_5} \cdot X \cdot \frac{(c_o - c_K)}{c_o} + k'_W \cdot c_{Na^+}^{n_7} \cdot c_{F^-}^{n_8} \cdot X \cdot c_K = k'_d \cdot \frac{c_K}{c_o} + k'_A \cdot c_{H^+}^{n_{11}} \cdot c_K \quad (7-9)$$

Die Natrium-, Fluorid- und Wasserstoffkonzentrationen in der Lösung werden konstant über die Behandlungszeit angenommen. Somit gilt für jede definierte Aktivbeizlösungszusammensetzung:

$$c_K = \frac{c_o \cdot X}{K_1 + K_2 \cdot X} \quad (7-10)$$

mit
$$K_1 = \frac{k'_d + k'_A \cdot c_o}{k'_a} \quad (7-11)$$

$$K_2 = \frac{k_a'' - k_w'' \cdot c_o}{k_a''} \quad (7-12)$$

und mit

$$k_a'' = k_a' \cdot c_{Na^+}^{n_4} \cdot c_{F^-}^{n_5} \quad (7-13)$$

$$k_w'' = k_w' \cdot c_{Na^+}^{n_7} \cdot c_{F^-}^{n_8} \quad (7-14)$$

$$k_A'' = k_A' \cdot c_{H^+}^{n_{11}} \quad (7-15)$$

Die experimentellen Ergebnisse des Metallabtrages und des flächenspezifischen Kristallgewichtes, die nach verschiedenen Behandlungszeiten bei den verschiedenen untersuchten Aktivbeizbedingungen (s. Kap. 7.4.1 und 7.7.1) erhalten wurden, untermauern die in (7-10) ausgedrückte Beziehung (s. nächstes Kapitel).

Die Gleichung (7-10) beschreibt die Abhängigkeit der stattfindenden Vorgänge von der Zeit nicht. Diese Beziehung definiert die Abhängigkeit des beim Aktivbeizen in einer bestimmten Aktivbeizlösung erreichten flächenspezifischen Kristallgewichtes von dem erreichten Metallabtrag. Der Metallabtrag variiert nach Gl. (7-2) sowohl mit der Behandlungszeit als auch mit dem Bedeckungsgrad, welcher wiederum von der erreichten Kristallisation abhängt. Da die analytischen Abhängigkeiten der Kristallisation und des Metallabtrages von der Zeit sehr komplex sind, wird im Kapitel 7.3.2 eine formale Zeitabhängigkeit definiert. Zwei Modelle werden vorgeschlagen, durch welche die experimentellen Daten regressiert werden können.

Aus der Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der experimentellen Daten werden die Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen des analytischen Kinetikmodells ermittelt (s. Anhang A17).

7.3.2 Formale Zeitabhängigkeit der Kristallisation und des Aktivbeizabtrages

7.3.2.1 „Saturation-Growth-Model“

Unter Berücksichtigung aller aus den Aktivbeizversuchen erworbenen Daten (s. Anhang A18 und A28) ist der Verlauf über die Behandlungszeit sowohl der Kristallisation als auch des Metallabtrages durch das so genannte „Saturation-Growth-Model“ sehr gut anzunähern:

$$c_k = \frac{c_o \cdot t}{k + t} \quad (7-16)$$

$$X = \frac{X_o \cdot t}{k' + t} \quad (7-17)$$

mit	c_K	flächenspezifisches Kristallgewicht
	X	Metallabtrag
	c_o	flächenspezifisches Kristallgewicht, das beim Aktivbeizen in der betroffenen Aktivbeizlösung tendenziell erreicht wird
	X_o	Metallabtrag, der beim Aktivbeizen in der betroffenen Aktivbeizlösung tendenziell erreicht wird
	t	Behandlungszeit
	k, k'	Konstanten, die die Geschwindigkeit zur Erreichung von c_o bzw. X_o bestimmen

Die Gleichungen (7-16) und (7-17) beschreiben die Abhängigkeit der Kristallisation bzw. des Metallabtrages von der Zeit durch jeweils zwei Konstanten (c_o, k und X_o, k'), welche von den Einflussparametern des Aktivbeizens (Lösungszusammensetzung, pH, Temperatur und Strömung) bestimmt werden.

Sowohl die Kristallisation als auch der Metallabtrag steigen nach (7-16) und (7-17) monoton bis zu einer Asymptote (c_o bzw. X_o). Beim Aktivbeizen wird nach einer – von der Lösung abhängigen – bestimmten Behandlungszeit ein stationärer Zustand erreicht, bei welchem das flächenspezifische Kristallgewicht und der Metallabtrag sich c_o bzw. X_o annähern.

Die Geschwindigkeit bis zur Erreichung des stationären Zustands wird durch k bzw. k' gegeben, indem:

$$\text{bei } t = k \rightarrow c = c_o/2 \quad (7-18), (7-19)$$

$$\text{bei } t = k' \rightarrow X = X_o/2 \quad (7-20), (7-21)$$

Letztlich ist die anfängliche lineare Steigung ($(dc/dt)_{t=0}$ bzw. $((dX/dt)_{t=0})$, die der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, gleich c_o/k bzw. X_o/k' .

Dieses Modell (Gleichungen (7-16) und (7-17)) entspricht der Adsorptionsisotherme nach Langmuir [139], welche die Oberflächenkonzentration von adsorbierten Teilchen in Funktion derer Konzentration in der Lösung – in welcher sich die betroffene Oberfläche befindet – definiert. Beim Adsorptionsvorgang wird ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption (welche nur an den freien Flächenplätze stattfindet) und Desorption (welche an der besetzten Oberfläche erfolgt) für jede Lösungskonzentration erreicht. Bei hohen Konzentrationen erreicht die Oberflächenkonzentration einen Sättigungswert, bei welchem die Oberfläche mit Teilchen vollständig bedeckt ist. Dieses Phänomen ist der Adsorption und

der Desorption von Keimen beim Aktivbeizvorgang äquivalent. Die Keimkonzentration an der Titanoberfläche steigt mit der Aluminiumkonzentration in der Aktivbeizlösung, welche mit der Behandlungszeit durch den Metallabtrag erhöht wird. Die Abhängigkeit der Keimkonzentration von der Zeit ist folglich analog der *Langmuir*-Isotherme.

Beim Aktivbeizen finden jedoch sowohl Keimbildung als auch Kristallwachstum statt. Bei dem Kristallwachstum tritt auch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Kristallbildung und Auflösung bei jeder Aluminiumkonzentration der Lösung auf, wie im Kapitel 7.3.1 diskutiert. Die Kristallmasse nimmt mit der Aluminiumkonzentration bzw. mit der Aktivbeizzeit ebenso durch das Kristallwachstum zu, bis das Kristallgewicht einen Sättigungswert erreicht.

Der Sättigungswert kommt dadurch zustande, weil der Metallabtrag durch die Flächenbedeckung verhindert wird und somit die Aluminiumkonzentration nicht weiter erhöht wird. Eine maximale Kristallisation kann aber auch bei einer nicht vollständig bedeckten Oberfläche bei Aluminiumkonzentrationen stattfinden, ab welchen die Kristallauflösung analog zu der Kristallbildung verstärkt wird und somit das dynamische Gleichgewicht mit dem weiteren Metallabtrag unverändert bleibt.

Letztendlich stimmt die Summe der Keimbildungs- und Kristallwachstumsfunktionen sehr gut mit der *Langmuir*-Isotherme überein.

Da der Aktivbeizabtrag durch die Kristallbildung auf der Metallfläche verhindert wird, kann seine Abhängigkeit mit der Behandlungszeit ebenso durch die *Langmuir*-Isotherme beschrieben werden. Der Metallabtrag steigt anfänglich linear mit der Behandlungszeit, bis dieser durch die Flächenbedeckung ebenfalls einen maximalen Wert erreicht und folgend konstant bleibt, da das Metall nicht weiter geätzt wird.

Wenn man die Kristallisation in Abhängigkeit vom Metallabtrag aus den Gleichungen (7-16) und (7-17) darstellt, erhält man eine Beziehung nach Gleichung (7-10), wobei:

$$K_1 = \frac{k}{k'} \cdot X_o \quad (7-22)$$

$$K_2 = \frac{k'-k}{k'} \quad (7-23)$$

Somit wird die analytisch hergeleitete Gleichung (7-10) durch den Verlauf der experimentellen Ergebnisse untermauert.

Aus dem Verlauf des Metallabtrages über die Zeit für eine bestimmte Aktivbeizlösung nach Gleichung (7-17) kann man letztlich folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{k'} \cdot \frac{(X_o - X)^2}{X_o} \quad (7-24)$$

Die Gleichung (7-24) kann mit der Kinetikgleichung (7-2) verglichen werden. Wenn in der Aktivbeizlösung die Konzentration der nach Gl. (7-2) reagierenden Ionen konstant über die Behandlungszeit ist, dann hängt der variierende Faktor $\frac{(X_o - X)^2}{X_o}$ von Gl. (7-24) mit dem

Bedeckungsgrad $(1 - \theta)$ zusammen. Die konstanten Teile beider Gleichungen sind demnach äquivalent:

$$\frac{1}{k'} = k'_1 = k_1 \cdot c_{H^+}^{n_1} \cdot c_{F^-}^{n_2} \cdot c_{NO_3^-}^{n_3} \quad (7-25)$$

Somit wird die Kinetik des Metallabtrages beim Aktivbeizen durch die Gleichungen (7-24) und (7-25) definiert, welche im Gegensatz zur Gl. (7-2) nicht mehr von der Kristallisation abhängen.

7.3.2.2 „Exponential-Growth-Model“

Die heterogene Keimbildung kann üblicherweise durch eine exponentielle Funktion definiert werden. Hierbei kann die Keimdichte folgenderweise in Funktion der Zeit dargestellt werden [...]:

$$N(t) = N_m \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t - \tau_A}{\tau_m}\right) \right] \quad (7-26)$$

mit:

N_m	maximal erreichbare Kristalldichte
τ_A	Zeitverzug oder Anlaufphase
τ_m	Zeitkonstante (etwa die Zeit, ab welcher der stationäre Gleichgewichtswert N_m erreicht wird)

Obwohl bei der Ableitung der diskutierten Gleichung nur die Keimbildung (und nicht das Kristallwachstum) betrachtet wurde, hat sich die Funktion (7-26) an den Verlauf über die Behandlungszeit aller Kristallisations- und Abtragsdaten sehr gut angepasst, ebenso wie die Gleichungen (7-16) und (7-17) (s. Anh. A18). Der Metallabtrag wird durch das „Exponential-Growth-Model“ mit folgenden Konstanten definiert: M_m (analog zu X_o) und τ_m' (analog zu k').

Dieses Modell charakterisiert den Verlauf der Aktivbeizdaten über die Zeit analog zum „Saturation-Growth-Model“ durch den erreichten Wert im stationären Zustand (N_m bzw. M_m) und durch eine Zeitkonstante (τ_m bzw. τ_m').

7.3.2.3 Auswahl des Modells zur Ermittlung der Kinetik

Bei einer Behandlungszeit gleich der Zeitkonstante k bzw. k' oder τ_m bzw. τ_m' ist:

- beim „Saturation-Growth-Model“ $(t = k) \rightarrow c = 0,5 c_0$ (7-18), (7-19)
- $(t = k') \rightarrow X = 0,5 X_0$ (7-20), (7-21)
- beim „Exponential-Growth-Model“ $(t = \tau_m) \rightarrow N = 0,63 N_m$ (7-27), (7-28)
- $(t = \tau_m') \rightarrow M = 0,63 M_m$ (7-29), (7-30)

Die aus den Aktivbeizversuchen durch die beiden vorgeschlagenen Modelle ermittelten Parameter sollen letztendlich sehr ähnlich sein.

Da das „Saturation-Growth-Model“ durch analytische Ableitungen des Aktivbeizens untermauert werden konnte (s. Kap. 7.3.2.1), wurde dieses zur Untersuchung der Kinetik und Bestimmung der Kinetikparameter angewendet. In einigen Fällen wurden die Parameter, die die Kristallisationskurven charakterisieren, durch beide Modelle bestimmt, um mögliche Modellabweichungen berücksichtigen zu können (s. Kap. 7.4.1.2).

Nach dem analytischen Kinetikmodell können die Kinetikparameter bzgl. des Aktivbeizens letztlich nur aus den Gl. (7-24) und (7-25) vom Kapitel 7.3.2.1 ermittelt werden.

Aus den Versuchsdaten der Kristallisation und des Metallabtrages in Abhängigkeit der Zeit bei den verschiedenen untersuchten Aktivbeizlösungen und Temperaturen wurden also nach dem „Saturation-Growth-Model“ (Gleichungen (7-16) und (7-17)) mit dem Softwareprogramm „CurveExpert 1.3“ Regressionen ermittelt (s. Anhang A18 und A28). Somit wurden die Parameter c_0 , k , X_0 und k' ermittelt, aus welchen alle Kinetikparameter (Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen) bzgl. des Aktivbeizens sowohl nach dem analytischen Kinetikmodell (s. Anhang A17) als auch nach dem integralen Modell (s. Kap. 7.3.3) berechnet wurden.

7.3.3 Integrales Kinetikmodell

Um den Einfluss der Ionen der Lösung direkt auf das Ergebnis des Aktivbeizens zu beschreiben, werden sowohl die Kristallisation als auch der Metallabtrag als eine einfache Reaktion betrachtet, bei welcher die Reaktanden nur die extern variablen Ionen (d.h. die in der Lösung bereits vorhandenen Ionen) sind. Das Aktivbeizen kann z.B. durch folgende globale Gleichung beschrieben werden:



Mit K: Kryolithkristalle

Dabei wird der Metallabtrag durch die Kristallisation bzw. durch die Flächenbedeckung von den Fluorid- und Natriumionen beeinflusst, und wiederum wird die Kristallisation durch die Wasserstoffionen beeinflusst, von deren Konzentration der Metallabtrag abhängt.

Die Kinetik des Aktivbeizens kann nach diesen globalen Reaktionen durch folgende vereinfachte phänomenologische Gleichungen definiert werden:

$$\text{Metallabtrag: } -\frac{dc_{\text{Ti}}}{dt} = k_1^G \cdot c_{\text{H}^+}^{n_1^G} \cdot c_{\text{F}^-}^{n_2^G} \cdot c_{\text{Na}^+}^{n_3^G} \quad (7-33)$$

$$\text{Kristallisation: } \frac{dc_{\text{K}}}{dt} = k_K^G \cdot c_{\text{Na}^+}^{n_4^G} \cdot c_{\text{F}^-}^{n_5^G} \cdot c_{\text{H}^+}^{n_6^G} \quad (7-34)$$

Mit: k_1^G, k_K^G Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden globalen Reaktionen

$n_1^G, n_2^G, n_3^G, n_4^G, n_5^G, n_6^G$ Reaktionsordnungen der jeweiligen Reaktanden in den entsprechenden globalen Reaktionen

Die Kristallbedeckung der Metallfläche als reagierende Fläche – bzw. ihre Wirkung auf die Reaktionen – soll zudem in den globalen Kinetikgleichungen miteinbezogen sein. Da die Reaktionsverläufe von der Flächenbedeckung abhängen und diese je nach Lösungszusammensetzung unterschiedlich über die Zeit abläuft (siehe nächste Unterkapitel), können die Reaktionsordnungen der Reaktanden bzgl. der globalen Aktivbeizreaktionen über die Zeit variieren.

Der Verlauf über die Zeit sowohl des Metallabtrages als auch der Kristallisation wird mit zwei Parameter definiert: X_0 bzw. c_0 und k' bzw. k (siehe Regressionsmodell in Kapitel 7.3.2.1). Infolgedessen werden die Reaktionsordnungen der jeweiligen Reagenzien für zwei verschiedene Versuchszeiten ermittelt. Als Bestimmungszeitpunkte werden $t \sim 0$, wobei $c \sim c_0/k$ und $X \sim X_0/k'$, und $t \rightarrow \infty$, wobei $c \sim c_0$ und $X \sim X_0$ hergenommen.

Bei der Ermittlung der Reaktionsordnungen wird angenommen, dass diese Parameter konstant in zwei verschiedenen Zeitintervallen sind. In diesen Zeitintervallen sollen folglich der Verlauf der Kristallisation und des Metallabtrages beinahe linear über die Zeit sein. Die Intervalle können mit $t=0-4k$ und $t=4k-\infty$ angenommen werden, wobei bei $t=4k$, $c=0,8c_0$ ist. In diesen Zeitintervallen gilt dann:

$$.t = 0 - 4k \quad X = k_1^{GI} \cdot c_{H^+}^{n_{X_o/k'}(H^+)} \cdot c_{F^-}^{n_{X_o/k'}(F^-)} \cdot c_{Na^+}^{n_{X_o/k'}(Na^+)} \cdot t \quad (7-35), (7-36)$$

$$c_K = k_K^{GI} \cdot c_{H^+}^{n_{c_o/k}(H^+)} \cdot c_{F^-}^{n_{c_o/k}(F^-)} \cdot c_{Na^+}^{n_{c_o/k}(Na^+)} \cdot t \quad (7-37)$$

$$.t = 4k - \infty \quad X = k_1^{GII} \cdot c_{H^+}^{n_{X_o}(H^+)} \cdot c_{F^-}^{n_{X_o}(F^-)} \cdot c_{Na^+}^{n_{X_o}(Na^+)} \cdot t \quad (7-38), (7-39)$$

$$c_K = k_K^{GII} \cdot c_{H^+}^{n_{c_o}(H^+)} \cdot c_{F^-}^{n_{c_o}(F^-)} \cdot c_{Na^+}^{n_{c_o}(Na^+)} \cdot t \quad (7-40)$$

Mit: k_1^{GI} , k_1^{GII} , k_K^{GI} , k_K^{GII} Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden globalen Reaktionen

$$n_{X_o/k'}(H^+), n_{X_o/k'}(F^-), n_{X_o/k'}(Na^+), n_{c_o/k}(H^+), n_{c_o/k}(F^-), n_{c_o/k}(Na^+),$$

$$n_{X_o}(H^+), n_{X_o}(F^-), n_{X_o}(Na^+), n_{c_o}(H^+), n_{c_o}(F^-), n_{c_o}(Na^+) \quad \text{Reaktionsordnungen}$$

Wenn man den Logarithmus dieser Gleichungen bestimmt, dann kann man bei Variation der Konzentration eines einzigen Ions und bei einer definierten Zeit, Geraden finden, aus deren Steigungen die Reaktionsordnungen ermittelt werden können.

Die Parameter $c=c_o/k$, $X=X_o/k'$, $c=c_o$ und $X=X_o$ bestimmen den gesamten Kurvenverlauf über die Zeit der experimentellen Daten nach Gl. (7-16) bzw. (7-17) bei jeder Lösungszusammensetzung, wie bereits diskutiert. Mit den Werten der globalen Reaktionsordnungen in den genannten zwei Zeitpunkten (also bzgl. der Variation von c_o/k bzw. X_o/k' und c_o bzw. X_o) wird folglich der Verlauf über die Zeit, sowohl des Metallabtrages, als auch der Kristallisation als Funktion der Lösungszusammensetzungen (nach Gl. (7-35) bis (7-40)) bestimmt.

7.3.4 Untersuchung der Aktivbeizkinetik

Um den Einfluss der einzelnen Ionen (H^+ , F^- und Na^+) auf den Metallabtrag und die Kristallbildung beim Aktivbeizen zu analysieren, wurde die Abhängigkeit der c_o - und X_o -Parameter sowie der Quotienten c_o/k und X_o/k' von der Konzentration betrachtet. Diese Parameter wurden aus den Regressionen der experimentellen Messergebnisse (von Kristallisation und Metallabtrag) als Funktion der Zeit nach den Gleichungen (7-16) und (7-17) bestimmt (siehe Anhang A18 und A28).

Da die Zeitkonstanten k bzw. k' vom Wert des maximal erreichbaren flächenspezifischen Kristallgewichtes bzw. des maximal erreichbaren Metallabtrages abhängen, ist es sinnvoll, anstatt dieser Parameter die anfängliche Geschwindigkeiten c_o/k und X_o/k' zwischen den verschiedenen Aktivbeizlösungszusammensetzungen zu vergleichen.

Die Geschwindigkeiten c_0/k und X_0/k' stellen die Kinetik des Aktivbeizens in den ersten Minuten der Behandlung des Metalls dar. Die Parameter c_0 - und X_0 (maximale erreichbare Kristallisation und Abtrag) bilden die Kinetik in den letzten Minuten des Aktivbeizens ab. In den ersten Minuten der Behandlung ist das Aktivbeizen stärker durch die Keimbildung beeinflusst, da mehr Metallfläche im Vergleich zur Kristallfläche vorhanden ist. In den letzten Minuten der Behandlung wird das Aktivbeizen wiederum stärker durch das Kristallwachstum beeinflusst, da die Metallfläche dichter mit Kristallen bedeckt ist.

Aus den diskutierten Kenngrößen wurden später die Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen bzgl. sowohl des analytischen als auch des integralen Kinetikmodells ermittelt (s. Anhang A17 und Kap. 7.3.3).

Um mögliche Messabweichungen (s. Kap. 7.8) bei der Darstellung der Kinetikparameter (c_0 , X_0 , c_0/k und X_0/k') in Funktion der Konzentration der reagierenden Ionen im Kapitel 7.4.1 zu berücksichtigen, wurden für jede Lösungszusammensetzung Regressionen der Kristallisation und des Metallabtrags in Funktion der Zeit, sowohl aus den höchsten als auch den niedrigsten erzielten Messpunkten nach Gl. (7-16) bzw. (7-17) durchgeführt (s. Anh. A18). Aus diesen Kurven wurden die maximalen und minimalen Werte der Kinetikparameter für jede Lösungszusammensetzung ermittelt, welche den Fehlerbereich in Bezug auf die Messpunkte für die jeweilige Aktivbeizlösung limitieren (s. Abbildungen 7.4 und 7.5).

7.4 Aktivbeizen mit Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen bei 20°C

Mit NaF, HF, KF, NaHSO₄, Na₂SO₄, H₂SO₄ (oder HCl), NaOH und KOH wurden saure, Na⁺- und F⁻-haltige Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen der Na⁺- und F⁻-Ionen sowie pH-Werte angesetzt.

Mit diesen Lösungen und ab definierten pH-Werten und Konzentrationen der Na⁺- und F⁻-Ionen bilden sich auf der untersuchten Titanlegierung (Ti64) bereits bei 20°C Kristallschichten, die durch Röntgenbeugungsanalysen als Kryolith identifiziert wurden.

7.4.1 Kinetische Betrachtungen

7.4.1.1 Einfluss des pH-Wertes

Mit Erhöhung des pH-Wertes nimmt in dem untersuchten Intervall und bei der diskutierten Lösungszusammensetzung (0,71 mol/l F⁻ und 0,71 mol/l Na⁺) die Kristallisation nach einer bestimmten Behandlungszeit anfänglich zu (s. Anhang A18). Sowohl die anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit (c_0/k) als auch das maximal erreichte, flächenspezifische

Kristallgewicht (c_o) steigen mit Erniedrigung der H^+ -Konzentration (siehe Abb. 7.3), da das Kryolith sich in saurer Lösung auflöst. Die gebildete Kristallschicht ist das Resultat zweier Beiträge, die ein Gleichgewicht erreichen: die Kristallbildung und die Auflösung der Kristalle. Je weniger die Kristalle in der Lösung aufgelöst werden (d.h., je höher der pH-Wert ist), desto dominanter wird die Kristallbildung und desto höher steigt das Kristallgewicht bis zum stationären Zustand (die Metallfläche wird dabei stärker bedeckt).

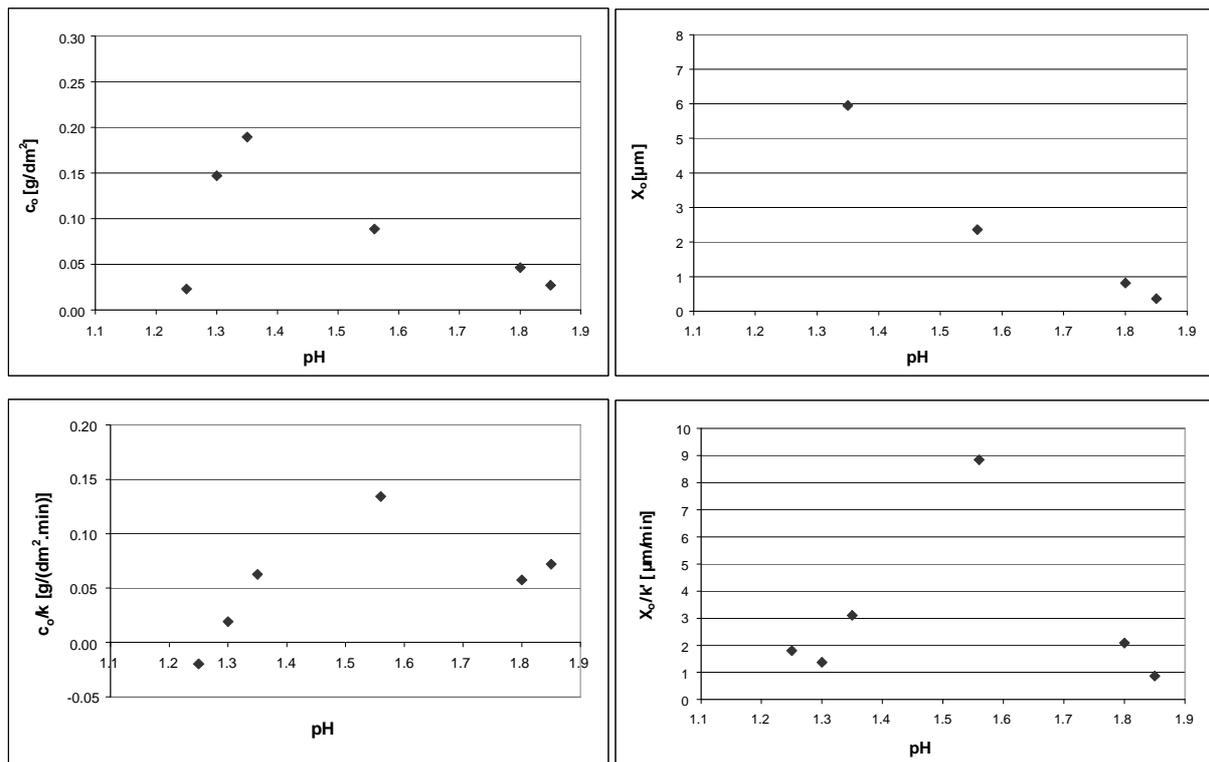


Abb. 7.3 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_o , X_o ¹⁴, c_o/k und X_o/k' von dem pH-Wert bei der Aktivbeizlösungszusammensetzung: 0,71 mol/l F^- und 0,71 mol/l Na^+ .

Bei sehr geringen pH-Werten (zwischen ca. 1,2 und 1,3 bei der untersuchten Lösungszusammensetzung bzgl. der Na^+ - und F^- -Ionen) wird in dem untersuchten Zeitintervall die Oberfläche so gering mit Kristallpartikeln bedeckt, dass die Kurve des Metallabtrages nicht abflacht und X_o wird entsprechend der Linearität dieser Kurve sehr hoch.

Die anfängliche Geschwindigkeit des Abtrages X_o/k' nimmt bei niedrigen pH-Werten mit Erhöhung dieses Parameters zu. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Metallabtrag durch die erhöhte Bildung der Kryolithkristalle gefördert wird.

¹⁴ Der Wert von X_o wird bei pH-Werten von maximal 1,3 unendlich, da der Aktivbeizabtrag mit der Behandlungszeit – innerhalb des untersuchten Zeitintervalls – bei diesen pH-Werten linear zunimmt.

Erst bei einem bestimmten pH-Wert (zwischen 1,3 und 1,4 bzgl. der untersuchten Lösung) wird die Metalloberfläche von Kristallpartikeln nach einer bestimmten Zeit vollständig bedeckt (siehe Anhang A20). Der weitere Metallabtrag wird dadurch verhindert und die Abtragskurve flacht ab (siehe Anhang A18). X_o nimmt dabei erheblich ab.

Ab dem genannten pH-Wert zwischen 1,3 und 1,4 sinkt dann c_o mit weiterer Zunahme der H^+ -Konzentration und X_o nimmt ebenso weiter ab. Die Metalloberfläche wird so schnell mit kleinen Kristalle bedeckt (c_o/k und folglich die Keimbildungsgeschwindigkeit steigen), dass, bevor diese Kristalle weiter wachsen können, der Metallabtrag und somit die weitere Kristallbildung bzw. das weitere Kristallwachstum gehemmt werden. Mit Erhöhung des pH-Wertes wird die Keimbildung gefördert, da die Desorption von Kristallteilchen aus der Metallfläche – auf analoge Weise zu der Kristallauflösung und dem Metallangriff – wahrscheinlich vermindert wird. Somit entstehen viel mehr kleine Kristalle, welche die Oberfläche schnell bedecken. Die Kristallpartikel im stationären Zustand – in dem die Metallfläche vollständig bedeckt ist – werden damit kleiner (siehe Kap. 7.4.2 und REM-Aufnahmen in Anhang A20) und c_o sinkt. X_o nimmt dabei entsprechend der schnelleren Bedeckung ebenso ab. Die Kristallisations- und Abtragskurven flachen immer weiter ab (siehe Kurven in Anhang 18).

Die anfänglichen Geschwindigkeiten c_o/k und X_o/k' steigen jedoch weiter bis zu höheren pH-Werten. Später sinken diese ebenso wie c_o und X_o , wahrscheinlich aufgrund der Kristallbedeckung, aber auch durch die Abnahme der Ätzwirkung mit wachsendem pH-Wert.

7.4.1.2 Einfluss der F-Konzentration

Die F-Ionen fördern die Reaktion der Kristallisation (7-5) in Richtung der Kryolithbildung. Die Variation der untersuchten Parameter mit Erhöhung der Fluoridkonzentration ist somit vergleichbar zur Variation mit Zunahme des pH-Wertes (s. Kap. 7.4.1.1). Die Kristallisationsgeschwindigkeit (c_o/k) nimmt anfänglich mit Erhöhung der Fluoridkonzentration zu (siehe Abb. 7.4). Der Quotient X_o/k' nimmt aufgrund der Förderung des Titanabtrages – durch die Fluoridionen und wahrscheinlich auch durch die Kristallisation – ebenso zu. Im stationären Zustand wird die Metalloberfläche zunehmend von Kristallen bedeckt und somit wächst c_o , bis diese ab einer bestimmten Bedeckung – ab ca. 0,5 mol/l F^- – abnimmt. Die Abtragskurve flacht ab dieser Konzentration aufgrund der Metallflächenbedeckung mit Erhöhung der Fluoridionen ab und X_o sinkt (s. Anhang A18 und A20). Dabei wachsen die anfänglichen Geschwindigkeiten c_o/k und X_o/k' weiter.

Ab einer Fluoridkonzentration von ca. 1 mol/l nimmt dann die Geschwindigkeit X_o/k' und folglich auch c_o/k aufgrund der Bedeckung ab. Eine tendenzielle Abnahme ist, trotz Schwankungen und unter Berücksichtigung des Fehlers der Bestimmung von diesen Parametern (s. Kap. 7.8), bei beiden Natriumkonzentrationen zu beobachten (s. dazu die Ergebnisse der integralen Kinetik). Diese Tendenz wurde letztlich durch beide im Kapitel

7.3.2 vorgeschlagenen Regressionsmodelle bestätigt (s. Anh. A19). Die in diesem Falle auftretenden Schwankungen der diskutierten Parameter können durch konkurrierende Vorgänge erklärt werden. Eine Steigung von X_0/k' und dadurch von c_0/k nach der Abflachung der Kristallisations- und Abtragskurven – ab einer Fluoridkonzentration von ca. 1 mol/l – könnte trotz der Bedeckung erfolgen, da die Fluoridionen außer der Kristallisation ebenso das Ätzen des Metalls begünstigen.

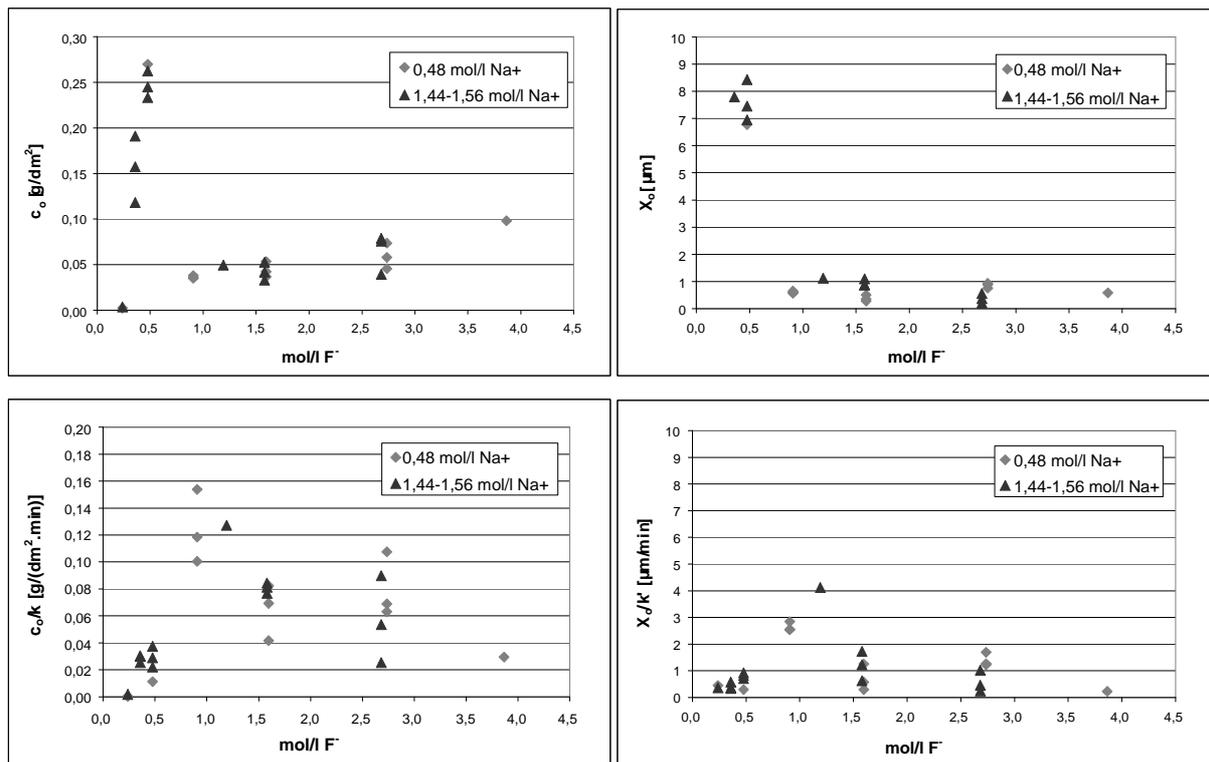


Abb. 7.4 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_0 , X_0 ¹⁵, c_0/k und X_0/k' von der F-Konzentration bei pH-Werten zwischen 1,5 und 1,6.

Die Parameter c_0 und X_0 schwanken ab der Fluoridkonzentration von 1 mol/l, vermutlich aufgrund der dominanteren Metallflächenbedeckung, nicht stark und bleiben nach dem steilen Abfall quasi konstant. Der Wert bzgl. X_0 tendiert jedoch im Allgemeinen ab 1 mol/l F⁻ dazu, wie c_0/k und X_0/k' , zu sinken. Dass c_0 tendenziell zunimmt, kann von Ausscheidungen aus der hochkonzentrierten Lösung herrühren. Bei hoch konzentrierten Lösungen entsteht eine ungleichmäßige Kristallschicht, in der andere Ausscheidungen als die üblichen Kryolithkristallen vorkommen (s. REM-Aufnahmen im Anhang A20).

¹⁵ Der Wert von X_0 wird bei einer F-Konzentration von 0,24 mol/l unendlich, da der Aktivbeizabtrag mit der Behandlungszeit – innerhalb des untersuchten Zeitintervalls – bei dieser Fluoridkonzentration linear ansteigt.

7.4.1.3 Einfluss der Na^+ -Konzentration

Bei der niedrigen untersuchten Fluoridkonzentration und bei einem Bereich niedriger Natriumkonzentrationen (bis ca. 1 mol/l) sind in Abbildung 7.5 starke Schwankungen der Kinetikparameter c_o , c_o/k und X_o/k' mit Erhöhung der Natriumkonzentration zu ersehen. Mit den vorhandenen Messdaten können diese Werte jedoch nicht bestätigt werden. Bei diesen geringen Konzentrationen der Na^+ - und F^- -Ionen wären die diskutierten Schwankungen durch die Konkurrenz zwischen Kristallisation und Metallauflösung erklärbar.

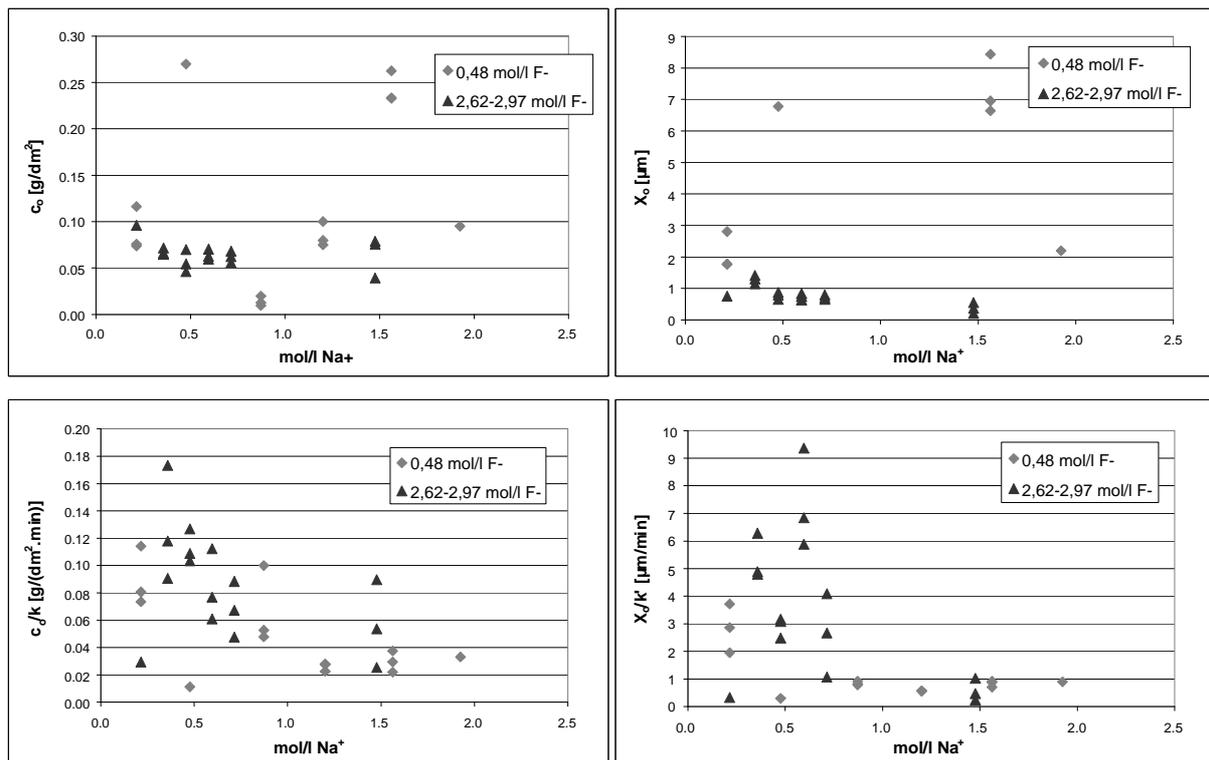


Abb. 7.5 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_o , X_o ¹⁶, c_o/k und X_o/k' von der Na^+ -Konzentration bei pH-Werten zwischen 1,5 und 1,6.

Mit Zugabe von Natriumionen zu der Aktivbeizlösung wird der Metallabtrag wahrscheinlich durch die Begünstigung der Kristallisation gefördert (siehe auch Diskussion in Kap. 7.4.1.1). Die Kristallisation auf der Metalloberfläche wird vermutlich jedoch durch die Metallauflösung verhindert. Bei niedrigen Konzentrationen wäre es somit denkbar, dass die Kristallisation den Mehrbetrag des Abtrages bei Erhöhung der Natriumkonzentration nicht ausgleichen kann und folglich der Metallabtrag stark zunimmt und die heterogene Kristallisation abnimmt (die Kristallisation findet weniger flächendeckend statt).

¹⁶ Der Wert von X_o wird bei den Na^+ -Konzentrationen von 0,87 und 1,20 mol/l und F^- -Konzentration von 0,48 mol/l unendlich, da der Aktivbeizabtrag mit der Behandlungszeit – innerhalb des untersuchten Zeitintervalls – bei dieser Fluoridkonzentration linear zunimmt.

Mit weiterer Erhöhung der Natriumionenkonzentration (erst ab einer Na^+ -Konzentration von ca. 1 mol/l) wird dann bei der niedrigen Fluoridkonzentration die Kristallisation wahrscheinlich wieder dominant. Der Parameter c_0 steigt, wie auch im Fall einer Erhöhung der Fluoridkonzentration in einem niedrigen Konzentrationsbereich (siehe letztes Kapitel) oder des pH-Wertes (s. Kap. 7.4.1.1). Dadurch flacht die Abtragskurve ab, so dass X_0 sinkt. Der Wert bzgl. c_0 nimmt später aufgrund der Bedeckung ebenso ab. In diesem Fall nehmen c_0/k und X_0/k' nur minimal zu. Das heißt vermutlich, dass eher nur das Kristallwachstum durch die Erhöhung der Natriumkonzentration gefördert wird; die Kristalle werden gegen die Auflösung stabiler.

Bei der hohen untersuchten Fluoridkonzentration wurden nicht so starke Schwankungen der Aktivbeizergebnisse vergleichend zur niedrigeren Fluoridkonzentration erzielt. In diesem Fall ist die Kristallisation dominanter, so dass ein Mehrbetrag des Abtrages durch die heterogene Kristallbildung ausgeglichen werden kann. Bereits bei niedrigen Natriumkonzentrationen steigen gleichzeitig die anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit und der Metallabtrag mit Zunahme dieser Konzentration. Die Werte c_0/k , X_0/k' und X_0 nehmen also zu, c_0 nimmt jedoch aufgrund der hohen Bedeckung bereits ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Natriumkonzentration nehmen dann X_0/k' und folglich c_0/k und X_0 aufgrund der Flächenbedeckung ebenso ab. Bei dieser Fluoridkonzentration werden geringere flächenspezifische Kristallgewichte erreicht (siehe Anhang A18).

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden: wenn die Natrium- und Fluoridkonzentrationen ausreichend sind, so dass die Kristallisation dabei flächendeckend wird, dann steigen die Kristallisation und der Metallabtrag (c_0/k , c_0 und X_0/k' , X_0) mit Erhöhung der Natriumkonzentration, bis diese durch die Bedeckung (wie im Falle einer Erhöhung der Fluoridkonzentration oder des pH-Wertes) wieder abnehmen.

7.4.1.4 Allgemeine Betrachtungen

Aus der Diskussion in den vorherigen Kapiteln ist zu entnehmen, dass eine maximale Kristallisation ab einem ausreichend hohen pH-Wert und ab entsprechend ausreichenden Fluorid- bzw. Natriumkonzentrationen erreicht wird. Bei zu hohen Konzentrationen und pH-Werten nimmt die Kristallisation aufgrund der Bedeckung der angegriffenen Metallfläche ab. Der maximale Wert der Kristallisation, sowie die Konzentration eines Ions, bei welcher die maximale Kristallisation stattfindet können mit der Konzentration der weiteren reagierenden Ionen variieren. Bei Variation der Natriumkonzentration wird z.B. die maximale Kristallisation bei einer hohen Fluoridkonzentration geringer als bei einer Niedrigen. Außerdem wird diese maximale Kristallisation bei einer hohen Konzentration an Fluoridionen bereits bei niedrigeren Natriumkonzentrationen erreicht.

Es ist jedoch zu betonen, dass die Abhängigkeiten in Abbildungen 7.4 und 7.5 einem bestimmten pH-Wert entsprechen und dass diese nur bei zwei verschiedenen

Konzentrationen des Na^+ - bzw. F^- -Ions untersucht wurden. Die Abhängigkeiten von dem pH-Wert in Abbildung 7.3 entsprechen einer bestimmten Fluorid- und Natriumkonzentration.

Da die Kristallisation von der Konzentration der drei reagierenden Ionen abhängt (siehe Gl. (7-7)), müssen die optimalen Werte dieser Parameter zusammengeführt werden, damit eine maximal erreichbare Kristallisation stattfindet. Eines der Ziele, um eine große Rauigkeit zu erhalten ist es, eine hohe Kristallisation zu generieren, wie aus Kapitel 7.2 abzuleiten ist (dies wird letztlich bei der Diskussion der Rauigkeit im Kap. 7.4.3 ausführlicher erörtert).

Bei niedrigen pH-Werten wird die Kristallisation weniger gefördert (s. Kap. 7.4.1.1) und diese findet erst bei höheren Fluorid- bzw. Natriumkonzentrationen statt. Bei sehr niedrigen pH-Werten zusammen mit hohen Fluoridkonzentrationen können jedoch sehr hohe Kristallgewichte erreicht werden (siehe die Kurven in Anhang 18). Bei diesen hohen Konzentrationen, bei denen bzgl. hoher pH-Werte eine zu schnelle Bedeckung der Metallfläche auftritt, ist bei niedrigeren pH-Werten die Kristallisation aufgrund der stärkeren Kristallauflösung langsamer und wird letztlich eine höhere Kristallisation und ein höherer Metallabtrag erreicht. Der Metallabtrag wird außerdem allein durch den niedrigeren pH-Wert begünstigt. Die Kristallisation nimmt bei niedrigen pH-Werten erst bei höheren Natrium- bzw. Fluoridkonzentrationen aufgrund der Bedeckung ab.

7.4.1.5 Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten des integralen Kinetikmodells

Die ermittelten globalen Reaktionsordnungen nach dem integralen Kinetikmodell – definiert im Kapitel 7.3.3 – spiegeln die in den vorherigen Kapiteln erläuterten Tendenzen wider.

Die beobachteten Abhängigkeiten der Kristallisation und des Metallabtrages von der Konzentration der reagierenden Ionen sind komplex (siehe Kap. 7.4.1.1 bis Kap. 7.4.1.4). Alle diskutierten Abhängigkeiten von der Konzentration eines Ions ändern sich bei unterschiedlichen Konzentrationsbereichen dieses Ions und hängen außerdem von der Konzentration der weiteren Ionen ab. Somit wurden die globalen Reaktionsordnungen bzgl. eines bestimmten Ions bei verschiedenen Konzentrationsbereichen des betroffenen Ions sowie für jede der untersuchten Konzentrationen der anderen reagierenden Ionen erfasst.

In der Tabelle 7.1 sind die ermittelten Reaktionsordnungen dargestellt (siehe Geschwindigkeitskonstanten im Anhang A21).

Im Allgemeinen liegen zwei Konzentrationsintervalle bzgl. eines Ions vor, bei welchen die Reaktionsordnungen bzgl. dieses Ions unterschiedlich sind. In diesen Bereichen ändert sich also die Kristallisations- bzw. Metallabtragsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Konzentration des betroffenen Ions unterschiedlich.

Bei den Bereichen niedriger Konzentrationen sind die Reaktionsordnungen sowohl bzgl. der Kristallisation als auch des Metallabtrages im Allgemeinen positiv. Mit Erhöhung der

Konzentration von Natrium- und Fluoridionen wird die Kristallisation entsprechend gefördert. Dies untermauert die Beobachtungen in den Kapiteln 7.4.1.2 und 7.4.1.3. Die Fluoridionen begünstigen ebenso die Metallauflösung (siehe Kap. 7.4.1.2). Der Metallabtrag wird außerdem durch die Kristallisation gefördert (siehe die Diskussion in den Kapiteln 7.4.1.1 bis 7.4.1.3) und somit wird dieser durch die Natriumionen (siehe $n_{X_o/k'}$ und n_{X_o}) und wiederum durch die Fluoridionen begünstigt. Mit Erhöhung der Fluoridkonzentration ist $n_{X_o/k'}(F^-)$ (bzgl. der Variation von X_o/k') höher als die Reaktionsordnung der Fluoridionen, die im Kapitel 6.1.6 bestimmt wurde. Obwohl dieser Wertunterschied im Fehlerbereich des ermittelten Parameters $n_{X_o/k'}(F^-)$ liegen kann, könnte dieser bedeuten, dass der Metallabtrag durch die begünstigte Kristallisation, wie bereits erörtert, gefördert wird.

pH-Wert der Lösung		$n_{X_o/k'}(H^+)$	$n_{co/k}(H^+)$	$n_{X_o}(H^+)$	$n_{co}(H^+)$
pH = 1,85-1,55		3,0853	1,0871	2,2512	1,5449
pH = 1,55-1,35		-2,5811	-2,8933	2,2512	1,5449
pH = 1,35-1,25		-2,5811	-2,8933	76,485	-9,147
Lösungszusammensetzung		$n_{X_o/k'}(F^-)$	$n_{co/k}(F^-)$	$n_{X_o}(F^-)$	$n_{co}(F^-)$
0,48 mol/l Na ⁺	0,2-0,5 mol/l F ⁻	1,4932	4,3326	-3,8135	6,7897
	0,5-0,9 mol/l F ⁻	1,4932	4,3326	-3,8135	-3,1193
	0,9-3,9 mol/l F ⁻	-0,983	-0,6353	0,2255	0,5544
1,44-1,56 mol/l Na ⁺	0,2-0,5 mol/l F ⁻	1,6596	2,0856	-3,0078	5,4402
	0,5-1,2 mol/l F ⁻	1,6596	2,0856	-3,0078	-1,7498
	1,2-2,7 mol/l F ⁻	-2,1501	-1,0555	-1,6122	0,4729
Lösungszusammensetzung		$n_{X_o/k'}(Na^+)$	$n_{co/k}(Na^+)$	$n_{X_o}(Na^+)$	$n_{co}(Na^+)$
0,48 mol/l F ⁻	0,9-1,2 mol/l Na ⁺	-1,2342	-2,7847	0	5,0107
	1,2-1,6 mol/l Na ⁺	1,1093	0,4785	-8,6369	5,0107
	1,6-1,9 mol/l Na ⁺	1,1093	0,4785	-8,6369	-4,5682
2,6-3,0 mol/l F ⁻	0,2-0,4 mol/l Na ⁺	3,9999	1,9282	1,1877	-0,1364
	0,4-1,5 mol/l Na ⁺	-1,1896	-0,3584	-0,886	-0,1364

Tabelle 7.1 Ermittelte Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bzgl. der Variation der Konzentration an Natrium-, Fluorid- und Wasserstoffionen nach dem integralen Kinetikmodell (siehe dazu Anhang A21).

Die Reaktionsordnungen bzgl. der Kristallisation $n_{co/k}(F^-)$, $n_{co/k}(Na^+)$, $n_{co}(F^-)$ und $n_{co}(Na^+)$ sind relativ hoch, da das flächenspezifische Kristallgewicht durch Verstärkung sowohl der Keimbildung als auch des Kristallwachstums, als Konsekutiv- und Parallelreaktionen, zunimmt. Durch Begünstigung außerdem des Metallabtrages wird die Kristallisation als Konsekutivreaktion gefördert.

Mit Erhöhung der Wasserstoffionen wird der Metallabtrag stärker vergleichend zu den weiteren Ionen begünstigt, da die H⁺-Ionen nicht nur die Metallauflösung begünstigen, sondern auch die Bedeckung der Metalloberfläche durch die Auflösung der Kristalle beeinträchtigen. Die Reaktionsordnungen bzgl. der Kristallisation sind in dem Fall von

Wasserstoffionen niedriger. Die Kristallisation wird in diesem Fall nur durch den Metallabtrag gefördert und wird außerdem durch die Kristallauflösung abgeschwächt.

Der Parameter n_{x_0} ist mit Variation der Fluorid- und Natriumkonzentration im Allgemeinen negativ, da mit Verstärkung der Kristallisation und folglich der Bedeckung der Metalloberfläche der Metallabtrag beeinträchtigt wird. Dieser Parameter kann positiv sein, wenn die Flächenbedeckung in dem betrachteten Konzentrationsbereich bereits stark ist (wie im Falle des $n_{x_0}(\text{Na}^+)$ bei 50-55 g/l F).

In den Bereichen hoher Konzentrationen sind die Reaktionsordnungen im Allgemeinen negativ. Dies stellt eine Abnahme sowohl des Metallabtrages als auch der Kristallisation mit Erhöhung der Konzentration der reagierenden Ionen dar. Diese Abnahme findet aufgrund der Verstärkung der Metallflächenbedeckung statt, deren Wirkung auf das Aktivbeizen beim integralen Kinetikmodell in den Reaktionsordnungen mit einzubeziehen ist. Die Reaktionsordnungen bzgl. des Wasserstoffions sind ebenso negativ, da sich mit Erniedrigung des pH-Wertes, die Kryolithkristalle stärker auflösen.

Bei der niedrigen Fluoridkonzentration von 9 g/l wurden große Schwankungen der Aktivbeizergebnisse bei Variation der Natriumkonzentration (im niedrigen Konzentrationsbereich) beobachtet (siehe Kap. 7.4.1.3). Der Mangel an Versuchswiederholungen verhindert die Bestätigung der beobachteten Schwankungen. Daher wurden bei 9 g/l F⁻ die Kinetikparameter erst ab einer Natriumkonzentration von ca. 0,9 mol/l ermittelt.

Abschließend ist noch zu betonen, dass der beim Aktivbeizen erreichte Metallabtrag sowie die erzeugte Kristallschicht das Resultat von sämtlichen teilweise parallelen und teilweise konsekutiven stattfindenden Vorgängen sind, wie in der Diskussion der Kapitel 7.4.1.1 bis 7.4.1.3 verdeutlicht wird. Alle diese Vorgänge werden im integralen Kinetikmodell mit einbezogen.

Die Kristallisation findet zum einen konsekutiv zum Metallabtrag statt. Zum anderen kann die Metallauflösung die Entstehung von Kristallen auf der Metallfläche beeinträchtigen (s.Kap. 7.4.1.3). Das Kristallwachstum ist eine konsekutive Reaktion der Keimbildung, welche auf der Metalloberfläche stattfindet. Das erreichte Kristallgewicht errechnet sich letztlich aus der Summe der Beiträge der Keimbildung und des Kristallwachstums, die ebenfalls parallel verlaufen. Sowohl die Keimbildung als auch das Kristallwachstum sind außerdem reversible Vorgänge, das Resultat der Bildung und der Auflösung der Kristalle.

Die Kristallisation fördert wiederum die Metallauflösung (siehe Kap. 7.4.1). Jedoch wird der gesamte Metallabtrag durch die Bedeckung der reagierenden Metalloberfläche – durch

Kristalle – geringer. Der stattfindende Metallabtrag hängt folglich von allen bei der Kristallisation wirkenden Vorgängen ab.

Die Keimbildung wird ebenso durch die Bedeckung der Titanoberfläche vermindert. Die erreichte Kristallisation wird letztlich auch vom Effekt der Bedeckung – einerseits durch den Metallabtrag (in indirekter Weise) und andererseits durch die Keimbildung – betroffen sein.

Aufgrund der vielfältigen beim Aktivbeizen auftretenden Phänomene und derer komplexen Wechselwirkungen wird letztendlich der Einsatz eines integralen Kinetikmodells sehr sinnvoll. Mit diesem Modell wird die Wirkung der Ionen durch die verschiedenen Vorgänge direkt auf das Ergebnis des Aktivbeizens abgebildet. Die Reaktionsordnungen, welche sowohl sehr hohe als auch negative Werte erreichen können, schließen den Beitrag der verschiedenen Vorgänge mit ein.

Die ermittelte integrale Kinetik des Aktivbeizens spiegelt einerseits die Förderung der Kristallisation und des Metallabtrages beim Aktivbeizen mit Erhöhung der Konzentration der reagierenden Ionen (durch positive Werte der Reaktionsordnungen) und andererseits die Verhinderung dieser Vorgänge mit weiterer Erhöhung der genannten Konzentrationen (durch negative Werte der Reaktionsordnungen) wider. Ein ähnliches Kinetikverhalten ist beim Ätzen des Titans in z.B. Flusssäure/Salpetersäure-Lösungen zu finden (s. Kap. 6.1.6). Bei hohen Salpetersäurekonzentrationen ist die Reaktionsordnung der Metallauflösung bzgl. dieser Konzentration – nach einem integralen Kinetikmodell – negativ, da, je mehr Salpetersäure in der Lösung ist, desto stärker die Metallfläche durch eine Oxidschicht bedeckt wird. Diese Oxidschicht – analog zu der Kristallschicht beim Aktivbeizen – verhindert den Angriff des Metalls. Somit nimmt der Metallabtrag mit Erhöhung der Salpetersäurekonzentration ab, obwohl die Wasserstoffionen die Metallauflösung begünstigen.

Die Entstehung der diskutierten bedeckenden Schichten auf der Metalloberfläche – sowohl der Oxidschicht beim Ätzen als auch der Kristallschicht beim Aktivbeizen – findet durch konsekutive Reaktionen des Metallabtrages statt. Je schneller die Metallauflösung stattfindet, desto schneller bildet sich also die bedeckende Schicht, welche wiederum den Metallangriff verhindert. Ab einer bestimmten Förderung der Metallauflösung wird die Oberflächenbedeckung so dominant, dass der gesamte Metallabtrag vermindert wird. In diesen sowie in analogen Systemen, bei denen das Produkt einer konsekutiven Reaktion die betrachtete Reaktion verhindert, wird somit die diskutierte integrale Kinetik ermittelt.

7.4.1.6 Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten des analytischen Kinetikmodells

Nach dem im Kapitel 7.3.1 abgeleiteten analytischen Kinetikmodell sind die Geschwindigkeitskonstanten (k_1 , k_a , k_w , k_A und k_d) und die Reaktionsordnungen (n_1 , n_2 , n_4 , n_5 , n_7 , n_8 , n_{11}) bzgl. der definierten Reaktionen zum Aktivbeizen aus experimentellen Daten zu ermitteln (siehe Anhang A22 und A23). Es sind verschiedene Konzentrationsbereiche der Reaktanden zu finden, bei denen – analog zur integralen Kinetik – deutlich unterschiedliche Werte der Reaktionsordnungen, trotz Berücksichtigung der möglichen Messschwankungen (s. Kap. 7.8), zu bestimmen sind. Die Geschwindigkeitskonstanten werden als Mittelwert der ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Lösungszusammensetzungen bei jedem, der diskutierten Konzentrationsbereiche berechnet.

Die Ermittlung von unterschiedlichen Werten der Kinetikparameter des analytischen Modells in verschiedenen Bereichen ist durch das eigentliche abgeleitete Modell erklärbar. Dieses Kinetikmodell stammt aus einer vereinfachten Betrachtung der beim Aktivbeizen tatsächlichen, sehr komplex stattfindenden Vorgänge und ihrer Wechselwirkungen. Bei der Ableitung des Modells wurde z.B. kein negativer Einfluss der Metallherauslösung weder auf die Keimadsorption noch auf das Kristallwachstum berücksichtigt. Weiterhin wurde das Modell durch einige Annahmen vereinfacht. Der Bedeckungsgrad der Metallfläche wurde z.B. proportional zu dem Grad des erreichten Kristallgewichts – bzgl. des Gewichts im stationären Zustand c_0 – angenommen. Dadurch, dass bei den verschiedenen Aktivbeizlösungen unterschiedliche Oberflächenzustände erreicht werden – welche den Verlauf der Vorgänge beeinflussen –, wirken die Vereinfachungen des Modells auch nicht bei allen Lösungskonzentrationsbereichen identisch. Somit werden unterschiedliche Werte der Kinetikparameter mit dem genannten Modell in den verschiedenen Konzentrationsbereichen ermittelt.

Wenn der Metallabtrag in einer Aktivbeizlösung durch eine geringe Flächenbedeckung wenig gehemmt wird (also die Abtragskurve nicht abflacht), dann kann die Beeinträchtigung der Keimadsorption sowie des Kristallwachstums durch diese Metallherauslösung stärker sein. Ab einer bestimmten Flächenbedeckung wirkt wahrscheinlich der Metallabtrag auf die Kristallisation nicht mehr so stark hemmend. Die Kristallisation nimmt folglich stark zu, wie im Kapitel 7.4.1.2 aus den experimentellen Ergebnissen diskutiert wurde. Aus dieser Betrachtung heraus wäre ein höherer Wert der Reaktionsordnungen n_5 (Abhängigkeit der Adsorption von der Fluoridkonzentration) und n_8 (Abhängigkeit des Kristallwachstums von der Fluoridkonzentration) bei niedrigen Fluoridkonzentrationen aus dem definierten Modell zu erwarten. Bei diesen niedrigen Fluoridkonzentrationen beginnt die Kurve des Metallabtrages durch die Bedeckung abzufachen.

Weiterhin ist noch der Einfluss des Kristallbildungsablaufs auf dem Bedeckungsgrad zu betrachten. Wenn sich das Verhältnis zwischen der Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeiten ändert, dann ändert sich das Verhältnis des erreichten Kristallgewichts zur maximal erreichbaren Kristallisation bei einem bestimmten Bedeckungsgrad der Metallfläche. Wenn die Metallfläche so schnell mit Keimen bedeckt wird, dass der Metallabtrag und das weitere Kristallwachstum dadurch gehemmt werden, dann wird einerseits die freie Metallfläche mit $(c_0 - c_K)/c_0$ geringer und andererseits die bedeckte Fläche mit c_K/c_0 größer als im Falle eines stärkeren Wachstums angenommen. Außerdem wird in diesem Falle die reagierende Konzentration des Kryoliths bei der weiteren Kristallbildung mit c_K kleiner angenommen, da durch den Mehrbetrag der Keimbildung gegenüber dem Wachstum eine größere reagierende Kristallfläche bei einem bestimmten erreichten Kristallgewicht vorhanden ist. Ein negativer Wert von n_8 bei hohen Fluoridkonzentrationen – bei welchen das Kristallwachstum durch Erhöhung dieser Konzentration beeinträchtigt wird – wäre durch den diskutierten Einfluss erklärbar.

Mit $(X_0 - X)^2/X_0$ wird bei einer schnelleren Keimbildung eine geringere freie Fläche angenommen. Somit wird bei hohen pH-Werten ein positiver Wert von n_1 und bei hohen Fluoridkonzentrationen ein negativer Wert von n_2 ermittelt.

Die Reaktionsordnung n_1 ist bei niedrigen pH-Werten negativ. Dies ist auf die Förderung durch die stattfindende Kristallisation zurückzuführen. Diese Förderung des Metallabtrages wird im Kinetikmodell auch nicht betrachtet und n_1 wird somit negativ.

Letztlich kann man schlussfolgern, dass die ermittelten Kinetikparameter die nach den Kinetikgleichungen (7-24) und (7-8) erwarteten Abhängigkeiten des Metallabtrages und der Kristallisation von der Lösungszusammensetzung beweisen. Jede Reaktionsordnung bestimmt den Beitrag eines bestimmten Reaktanden auf die Geschwindigkeit eines bestimmten Reaktionsvorgangs.

Jedoch werden durch die getroffenen Vereinfachungen des analytischen Kinetikmodells nicht alle diskutierten, stattfindenden Wechselwirkungen in den Kinetikgleichungen repräsentiert. Daraus folgend werden die Einflüsse der Konzentrationen auf die Abtrags- und Kristallisationsgeschwindigkeiten durch unterschiedliche Werte der Kinetikparameter bei den verschiedenen Konzentrationsbereichen dargestellt. Dabei werden außerdem sowohl sehr hohe als auch negative Werte der Reaktionsordnungen – als Resultat der Mitwirkung der verschiedenen Vorgänge – ermittelt.

Letztendlich liefert das vorgeschlagene analytische Modell zusammen mit den definierten Konzentrationsbereichen dennoch eine Annäherung der beim Aktivbeizen stattfindenden Phänomene.

7.4.2 Kristallpartikelgröße

In Abbildung 7.6 ist zu sehen, dass mit steigendem flächenspezifischen Kristallgewicht der nach einer bestimmten Behandlungszeit gebildeten Kryolithschicht die Kristallgröße im Allgemeinen zunimmt. Jedoch erreicht die Partikelgröße einen maximalen Grenzwert, welcher mit weiterer Steigung der Kristallisation beinahe konstant bleibt. Diese Abhängigkeit entspricht dem im Kapitel 7.3.2.1 definierten „Saturation-Growth-Model“ (s. Abb. 7.6).

Im Allgemeinen wächst in jeder einzelnen Aktivbeizlösung die Partikelgröße mit steigender Kristallisation. Die in einer bestimmten Lösung gebildeten Kristallkeime können weiter wachsen, insofern das Metall noch angeätzt werden kann und das Kristallgewicht dementsprechend zunehmen kann.

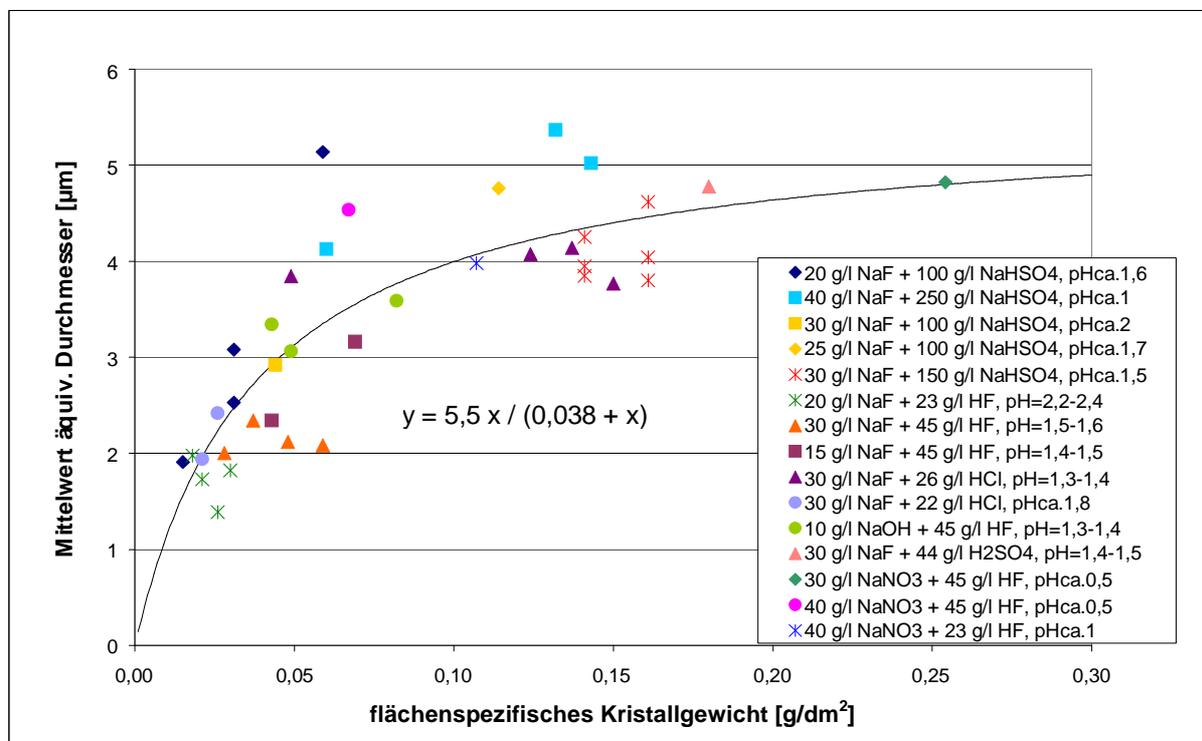


Abb. 7.6 Kristallpartikelgröße (Mittelwert des äquivalenten Durchmessers) in Funktion des flächenspezifischen Kristallgewichtes von Kristallschichten, die in verschiedenen Aktivbeizlösungen entstanden sind.

Zwischen den verschiedenen Lösungszusammensetzungen wächst ebenso die maximale erreichte Kristallgröße mit dem entsprechenden erreichten, flächenspezifischen Kristallgewicht. Ein höheres Kristallgewicht bedeutet entweder eine dichtere oder eine dickere Kristallschicht. Eine dickere, dichte Kristallschicht wird eigentlich durch ein höheres Wachstum der Kristallpartikel erreicht. Jedoch kann eine dichtere Kristallschicht sowohl durch ein höheres Kristallwachstum als auch durch eine höhere Keimbildung entstehen. Je schneller die Keimbildung in einer Lösung ist, desto mehr kleine Partikel können während einer definierten Behandlungszeit entstehen. Somit kann die Partikelgröße mit

zunehmendem Kristallgewicht – zwischen den erzielten Schichten bei den verschiedenen Aktivbeizlösungen – einen Grenzwert erreichen, bei dem mit weiterer Erhöhung der Kristallisation die Kristallschicht durch eine höhere Keimbildung dichter wird.

Den größten erreichten Kristallgewichten in Abbildung 7.6 entsprechen relativ kleine Werte von c_0/k , wie in Abbildung 7.7 zu sehen ist. Wenn die anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit relativ langsam ist (c_0/k ist klein) und somit auch die Keimbildungsgeschwindigkeit bleibt die Metallfläche für eine längere Zeit noch mit der Aktivbeizlösung in Kontakt und das Titan kann weiter angegriffen werden. Folglich können die gebildeten Keime weiter wachsen und entsprechend können hohe flächenspezifische Kristallgewichte erreicht werden. Bei diesen geringen Keimbildungsgeschwindigkeiten ist jedoch die maximal erreichte Kristallisation im stationären Zustand noch nicht hundertprozentig bedeckend, d.h. noch nicht hemmend. Daraus folgt: je höher die Kristallisationsgeschwindigkeit (c_0/k), d.h. je dominanter die Kristallbildung gegenüber der Kristallablösung ist, desto höher wird die maximal erreichbare Kristallisation (s. Abb. 7.7). Somit können die Partikel bis zum stationären Zustand größer werden. Dennoch, je höher c_0/k ist, desto schneller ist auch die Keimbildung und somit können mehr kleine Keime entstehen. Letztendlich kann es vorkommen, dass die Partikelgrößen in den Fällen einer relativ niedrigen Keimbildung mit weiterer Erhöhung der Kristallisation nahezu konstant bleiben. Damit kann die konstante Kristallgröße bei hohen erreichten Kristallgewichten in Abbildung 7.6 untermauert werden.

Die niedrigen erreichten flächenspezifischen Kristallgewichte werden oft durch eine hohe Keimbildungsgeschwindigkeit erreicht. In diesen Fällen wird die Metalloberfläche schnell mit kleinen Partikeln bedeckt und nach kurzer Zeit wird die Kristallisation durch vollständige Bedeckung der Metallfläche gehemmt; das Metall kann nicht weiter angegriffen werden und auf diese Weise können die Kristalle nicht weiter wachsen. In diesen Fällen erreicht man komplett bedeckte Oberflächen. Eine weitere Förderung der Kristallisation und somit der anfänglichen Keimbildungsgeschwindigkeit verhindert durch die schnellere Oberflächenbedeckung mit kleinen Partikeln das weitere Wachstum dieser Kristalle. Je schneller also die Keimbildung bei bedeckenden Kristallschichten ist, desto geringer wird das erreichte Kristallgewicht und desto kleiner werden dementsprechend die gebildeten Kristalle (s. Abb. 7.6). Die Kristallgröße nimmt daher bei niedrigen Kristallgewichten mit weiterer Erniedrigung der Kristallisation ab.

Der Quotient c_0/k kann bei bedeckenden Schichten (d.h. bei geringen erreichten Kristallgewichten) trotz einer schnellen Keimbildung relativ gering sein, da das Kristallwachstum durch die Bedeckung gehemmt wird.

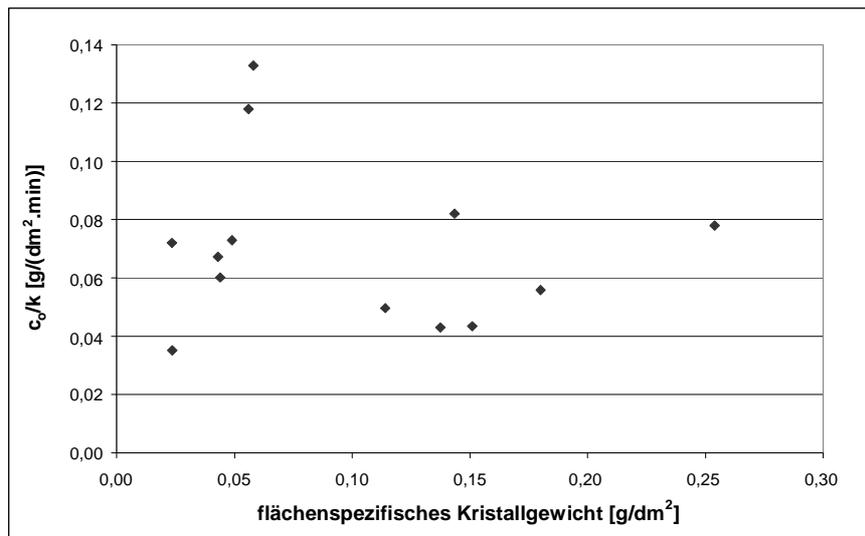


Abb. 7.7 Anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit (c_0/k) in Funktion des flächenspezifischen Kristallgewichtes¹⁷.

7.4.3 Erzeugte Rauigkeit beim Aktivbeizen

Aus REM-Aufnahmen der unter der Kristallschicht erzeugten Beizstruktur (s. Anhang A24) sind zwei unterschiedliche Oberflächenprofile zu erkennen. Einerseits eine Oberflächenstruktur, die ähnlich einer üblichen in fluoridhaltigen Säuren geätzten Titanflächenstruktur ist, und andererseits eine gröbere Struktur, die ähnlicher der mit der HSO-Lösung geschaffenen Oberflächenrauung zu sein scheint.

Die erstgenannte Struktur bildet sich bei einer sehr schwachen Kristallbildung und linearer Steigung des Metallabtrages mit der Zeit. In diesen Fällen sind also sowohl die anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit (c_0/k) als auch die erreichbare Kristallisation im stationären Zustand (c_0) niedrig. Die Kristallisation beeinflusst kaum den linearen Verlauf der Metallauflösung und dementsprechend entwickelt sich ein übliches angeätztes Gefüge auf der Metallfläche. In Abbildung 7.8a entsprechen diesem Verhalten die Punkte bis zu dem c_0 -Wert von 0,1 g/dm². Diese experimentellen Punkte entsprechen sehr hohen erreichbaren Metallabträgen (X_0), die in Abbildung 7.8b jedoch nicht dargestellt sind.

In dem Fall einer hohen Kristallisation (welche durch eine relativ niedrige anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit (c_0/k) – und Keimbildungsgeschwindigkeit – erreicht wird) bildet sich ebenso eine typische geätzte Oberflächenstruktur (siehe Abb. 7.8a) heraus. In diesem Fall wird die Oberfläche jedoch aufgrund der höheren Kristallisation rauer. Durch einen Gittertest wurde festgestellt, dass die Kristallschicht in diesen Fällen sehr mangelnd auf der Metallfläche haftet (s. Anhang A25). Die Kristalle bleiben aufgrund der in diesen Aktivbeizlösungen stattfindenden Wasserstoffentwicklung mit dem Metall nicht fest

¹⁷ Maximal erreichtes flächenspezifisches Kristallgewicht jeder Aktivbeizlösung, die in Abb. 7.6 dargestellt ist.

gebunden. Auf diese Weise kann die Kristallschicht das Titan gegen den Säurenangriff nicht effizient schützen und die Oberfläche wird gleichmäßig angeätzt. Bei den NaNO_3 -haltigen Aktivbeizlösungen in Abb. 7.6 (die bis zu 40 g/l NaNO_3 beinhalten) findet trotz der Anwesenheit eines Oxidationsmittels – das Nitration – (siehe dazu Kap. 3.2.2.1) eine Wasserstoffentwicklung bei dem Metallangriff statt.

Die zweite diskutierte Struktur (die gröbere Metallflächenstruktur) bildet sich, wenn die anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit (c_0/k) und somit die Keimbildungsgeschwindigkeit beim Aktivbeizen so hoch sind, dass dadurch eine schnelle Bildung dünnerer, dichter Kristallschichten ermöglicht wird (siehe Abb. 7.8a). Trifft dies zu, haftet die erzeugte Kristallschicht auf dem Metall sehr fest (siehe Gittertest in Anhang A25), da aufgrund der schnellen Kristallbildung und folgender Bedeckung des Metalls (s. Kurven in Anh. A18) der Metallabtrag und somit die Wasserstoffentwicklung schnell vermindert werden (X_0 ist in diesen Fällen bedeutend niedriger (siehe Abb. 7.8b)). Das Ätzen wirkt auf der Metallfläche somit ungleichmäßiger, da die dabei bildenden Kristalle den weiteren Angriff des Metalls hemmen. Das Metall wird nur dort weiter geätzt, wo dieses frei von Kryolithkristallen bleibt. Auf diese Weise bilden sich Ätzvertiefungen und weiterhin Erhebungen, auf welchen die Kristalle aufwachsen. Diese Struktur kann weiterhin aufrechterhalten werden, sofern diese durch eine dichte Kristallschicht geschützt wird. Im stationären Zustand (bei vollständiger Bedeckung der Metallfläche) ist dann die Oberflächenaufrauung maximal entwickelt.

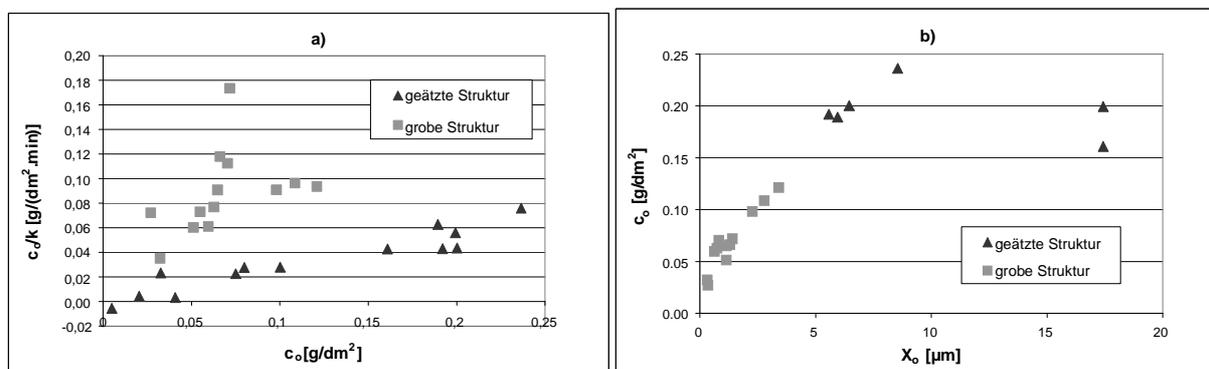


Abb. 7.8 Aktivbeizergebnis der zwei unterschiedlich erhaltenen Oberflächenstrukturen: a) anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit vs. erreichte Kristallisation im stationären Zustand; b) erreichte Kristallisation vs. erreichter Metallabtrag im stationären Zustand.

Bzgl. der ersten Struktur, bzw. „geätzte Struktur“, bildet sich eine Oberflächenrauigkeit heraus, die jedoch im Allgemeinen höher als die im Kapitel 6.4 – von in Flusssäure-Salpetersäure-Lösungen geätzten Titanblechen – untersuchten Rauigkeiten ist (siehe Abb. 7.9). Bei den dabei höheren erreichten Kristallgewichten, bei welchen die Abtragskurve abflacht (s. Kurven in Anhang A18), ist die Rauigkeit signifikanter vergleichend zu den

niedrigeren Kristallgewichten, bei denen der Metallabtrag nicht gehemmt wird. Die Rauigkeit scheint in Abb. 7.9 durch eine polynomische Funktion zweiten Grades in Abhängigkeit vom flächenspezifischen Kristallgewicht beschreibbar zu sein. Jedoch kann von den Messdaten in Abb. 7.9 keine deutliche, kontinuierliche Abhängigkeit der Rauigkeit vom flächenspezifischen Kristallgewicht erkannt werden.

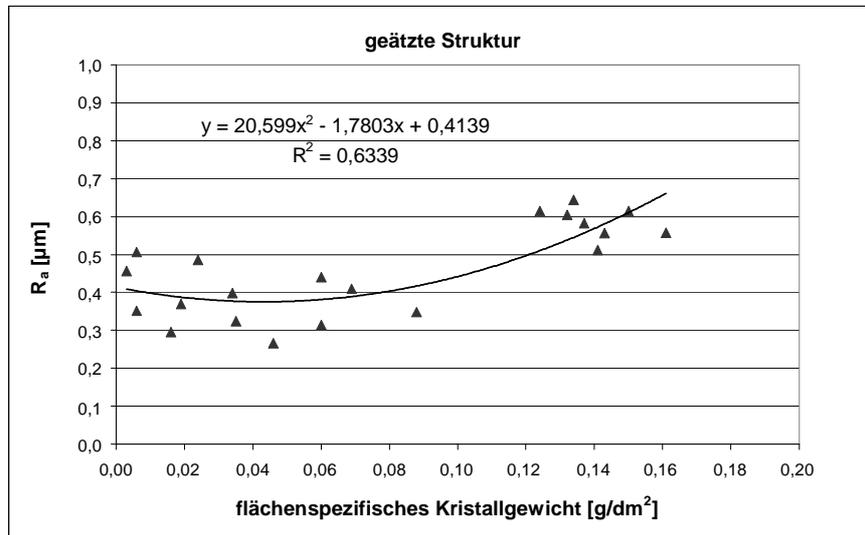


Abb. 7.9 Rauigkeit der Titanoberfläche in Abhängigkeit des beim Aktivbeizens erreichten flächenspezifischen Kristallgewichtes bei der „geätzten Struktur“.

Bei der zweiten, größeren Struktur steigt die Rauigkeit exponentiell mit dem flächenspezifischen Kristallgewicht (siehe Abb. 7.10). Die in Abbildung 7.10 dargestellten Rauigkeiten entsprechen Blechen, die annähernd bis zum stationären Zustand (in diesen Fälle komplett bedeckte Oberflächen) aktivbeizt wurden. Je höher die erreichte Kristallisation (c_0) – und folglich auch der erreichte Metallabtrag (X_0) (siehe Abb. 7.8b) – bis zur Bedeckung der Metallfläche ist, desto größer wird die Rauigkeit der Oberfläche unter der Kristallschicht. In den betrachteten Fällen wird eine höhere Kristallisation erreicht, wenn die Keimbildungsgeschwindigkeit niedriger wird, so dass die Metalloberfläche erst nach einem höheren Metallabtrag und folgend höherem Kristallwachstum bedeckt wird (c_0/k wird höher). Da bei einer höheren Kristallisation ein höherer Metallabtrag stattfindet und wahrscheinlich außerdem aufgrund der niedrigeren Keimbildung das Ätzen an wenigen aber dafür größeren Stellen auftritt, steigt die Rauigkeit exponentiell mit dem Kristallgewicht.

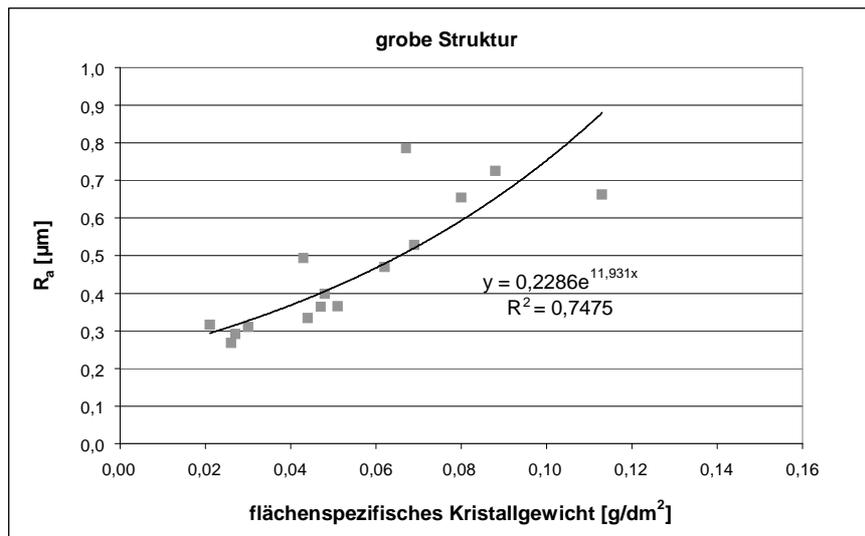


Abb. 7.10 Rauigkeit der Titanoberfläche in Abhängigkeit des beim Aktivbeizens erreichten flächenspezifischen Kristallgewichtes bei der „grobe Struktur“. Die Kristallisation entspricht dem stationären Zustand.

Um also diese gröbere Struktur mit einer großen Rauigkeit beim Aktivbeizen zu erhalten, soll sich eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit (c_0/k) einstellen, wobei eine Oberflächenbedeckung bei einem relativ hohen Wert von c_0 stattfinden soll. Aus den Kapiteln 7.4.1.1, 7.4.1.2 und 7.4.1.3 ist zu entnehmen, dass es einen maximalen Wert für c_0/k bei einem bestimmten pH-Wert, einer bestimmten Fluoridkonzentration bzw. einer bestimmten Natriumkonzentration gibt. Bei dieser maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit sind c_0 und X_0 aufgrund der Flächenbedeckung bereits kleiner vergleichend zu den niedrigen Konzentrationen. Bei diesen Lösungszusammensetzungen mit relativ hoher Kristallisation wird die gewünschte Struktur mit einer maximalen Oberflächenrauigkeit erzeugt. Diese Zusammensetzungen entsprechen bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 1,6 relativ hohen Natrium- oder Fluoridkonzentrationen, wie z.B. bei den Lösungen: 0,5 mol/l Na^+ + 0,9 mol/l F^- oder 1,4 mol/l Na^+ + 1,2 mol/l F^- .

Mit weiterer Erhöhung der Fluoridkonzentration können die Parameter c_0 und X_0 trotz der schnellen Flächenbedeckung – durch Begünstigung des Ätzens, wie in Kap. 7.4.1.2, diskutiert wurde – wieder erhöht werden. Somit kann die Oberflächenrauigkeit verbessert werden.

Bei geringeren pH-Werten und hohen Natrium- bzw. Fluoridkonzentrationen können höhere anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeiten (c_0/k) erreicht werden, welche zu einer schnellen Flächenbedeckung mit höheren c_0 – dank eines verstärkten Metallangriffs – führen (siehe Kap. 7.4.1.4). Somit wird die Rauigkeit ebenso verbessert.

7.4.4 Beurteilung der Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C zum Aktivbeizen

Keine der zwei unterschiedlichen Titanoberflächenstrukturen, die mit den im Kapitel 7.4 untersuchten Aktivbeizlösungen erzeugt wurden, erfüllen die Voraussetzungen für eine mechanische Verankerung einer galvanischen Schicht. Die generierten Titanoberflächen sind zu glatt, um diese Verankerung zu ermöglichen. Dies konnte durch die qualitative Bewertung von beschichteten Proben bewiesen werden.

Mit den untersuchten Aktivbeizlösungen können die Kristallisations- und Abtragswerte, die mit der HSO-Lösung erreicht werden, auch erzielt oder sogar überschritten werden (siehe Abb. 7.11, sowie die Kurven in Anh. A18 und Abb. 7.1). Jedoch wird bei den höheren erreichten Metallabträgen (ab ca. 4 µm nach 15 min) aufgrund der Wasserstoffentwicklung die erwünschte Oberflächenstruktur nicht erreicht. Eine übliche Ätzstruktur wird hingegen erzeugt.

Die gröbere Struktur, die im letzten Kapitel diskutiert wurde, ist ähnlicher der mit der HSO-Lösung bei 50°C und 70°C generierten Struktur, da, wie bereits erwähnt, die schnellere Flächenbedeckung die Wasserstoffentwicklung verhindert. In diesen Fällen können zwar ähnliche Kristallisationswerte wie mit der HSO-Lösung bei 50°C erreicht werden, jedoch wird die Metallauflösung für eine bestimmte erreichte Kristallisation niedriger (siehe Abb. 7.11). Wahrscheinlich aus diesem Grund kann sich die Oberflächenrauigkeit nicht optimal entwickeln und die Metalloberfläche wird glatter als mit der HSO-Lösung. Das Metall kann durch eine zu schnelle Oberflächenbedeckung (c_p/k ist sehr hoch) nach kurzer Zeit nicht weiter angeätzt werden und somit kann sich die Rauigkeit nicht weiter entwickeln.

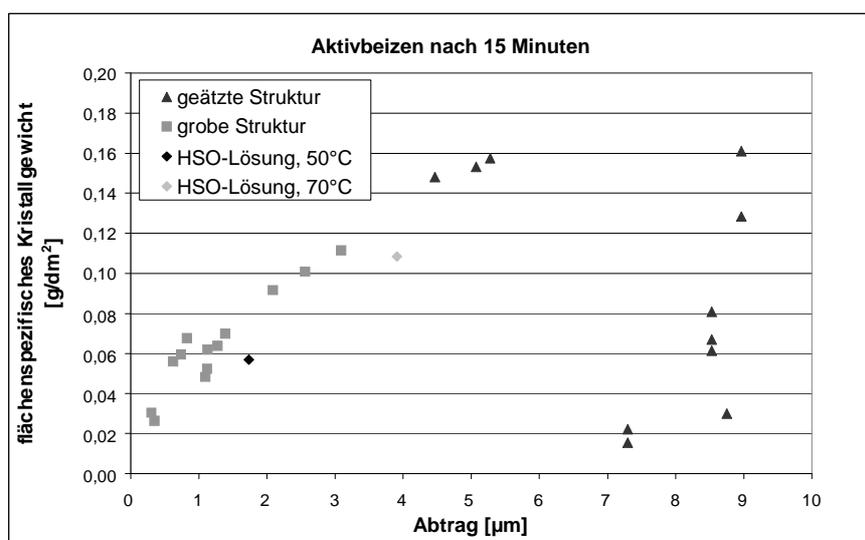


Abb. 7.11 Erzeugte Kristallisation in Abhängigkeit des Metallabtrages, nach einer Aktivbeizbehandlung von 15 Minuten.

Um die erwünschte Oberflächenstruktur zu erreichen, soll letztendlich die Kristallisation im Vergleich zum Metallabtrag niedriger als die in diesem Kapitel 7.4 erreichte Kristallisation sein. Die Wasserstoffentwicklung soll dabei außerdem gering sein, so dass die Haftung der Kristalle damit nicht verhindert wird. Andererseits soll eine hohe Oberflächenrauigkeit durch die Erreichung einer hinreichenden Kristallisation und eines entsprechend hohen Metallabtrages generiert werden (s. Kap. 7.4.3).

7.5 Aktivbeizen mit Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit Erhöhung der Temperatur

Mit Erhöhung der Temperatur steigen die anfängliche Abtragungsgeschwindigkeit (X_0/k') und Kristallisationsgeschwindigkeit (c_0/k) (s. Anhang A26). Als Folge der Steigung nehmen jedoch die erreichbaren X_0 und c_0 aufgrund der schnelleren Flächenbedeckung ab (s. Anhang A26 sowie Abb. 7.12). Dies bringt keine Verbesserung der Oberflächenrauigkeit, wie aus der Diskussion im Kapitel 7.4.3 abzuleiten ist.

Andererseits ist in Abb. 7.12 zu ersehen, dass die Kristallisation durch Erhöhung der Behandlungstemperatur stärker als der Metallabtrag gefördert wird. Dieser Mehrbetrag an Kristallisation im Vergleich zum Metallabtrag verbessert die Oberflächenstruktur auch nicht (siehe Diskussion im Kapitel 7.4.4).

Von diesen Schlussfolgerungen ausgehend wurde das Aktivbeizen mit den im Kapitel 7.4 diskutierten Lösungen bei hohen Temperaturen nicht weiter untersucht.

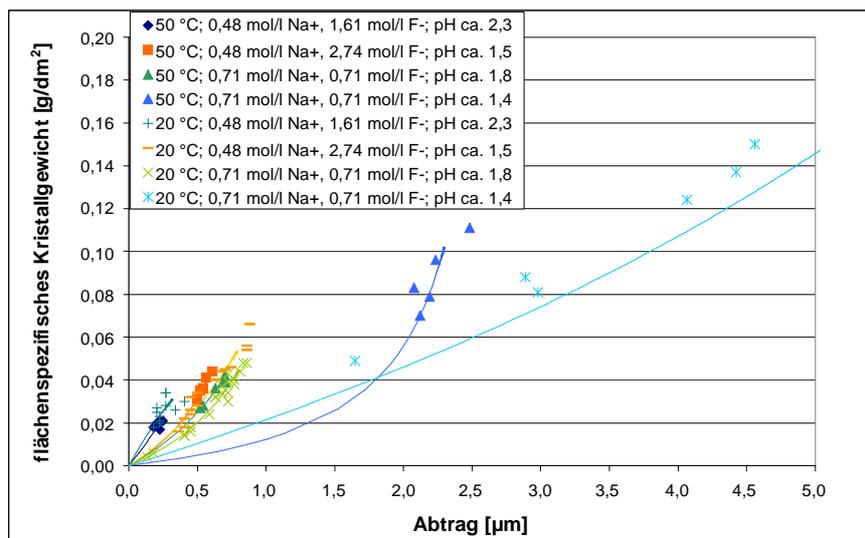


Abb. 7.12 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Abhängigkeit vom Metallabtrag in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen bei 20°C und 50°C.

7.6 Aktivbeizen mit HBF_4 und NaNO_3 bei 20°C

In diesem Kapitel wird hauptsächlich der Einfluss der Tetrafluoroborsäure auf das Aktivbeizen untersucht.

Bei relativ hohen Natrium- und Fluoridkonzentrationen (ca. 2,8 mol/l (Na^+F)) und einem pH-Wert von ca. 1,7 sind ähnliche Kristallisations- und Abtragsverläufe wie mit der HSO-Lösung bei 20°C zu beobachten (s. Anhang A27). Die Kristallisations- sowie die Abtragungsgeschwindigkeit sind dabei noch sehr niedrig im Vergleich zu den Ergebnissen der Lösungen mit freien Fluoridionen. Relativ hohe Kristallgewichte und Metallabträge können erst nach ca. 35 Minuten erreicht werden. Bei noch höheren pH-Werten wird der Metallabtrag weiter erniedrigt.

Es ist anzunehmen, dass die Abtragungsgeschwindigkeit aufgrund des Mechanismus der Metallauflösung sehr gering ist. Folglich ist die Kristallisationsgeschwindigkeit ebenso gering. In Lösungen aus HBF_4 und NaNO_3 mit einem pH-Wert von 0,5, in denen keine Kristallisation stattfindet, ist der Metallabtrag niedriger, als bei Lösungen mit einer äquivalenten Konzentration an Fluoriden, welche aber in der Lösung als freie Ionen dissoziiert sind (s. Anhang A27). In dem Fall von komplexierten Fluoridionen (wie z.B. beim Tetrafluoroborat) findet die Reaktion (7-1), bei welcher die oxidierten Titanionen mit den Fluoridionen Komplexe bilden, nicht statt. Substitutionsreaktionen, nach denen die Fluoride mit dem Titan Komplexe zu bilden vermögen, können auftreten, jedoch ist somit die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls geringer. Folgende Reaktion wird dafür vorgeschlagen:



Beim Aktivbeizen mit Tetrafluoroborsäure findet eine sehr leichte Wasserstoffentwicklung statt. Der Wasserstoff aus der Oxidation des Titans nach Gleichung (7-1) wird vermutlich entsprechend dieser Reaktion (7-41) verbraucht.

In der diskutierten Aktivbeizlösung mit pH-Wert 1,7 ist außerdem eine niedrigere Kristallisation vergleichend der Lösungen mit freien Fluoridionen (Lösungen des Kapitels 7.4) für einen bestimmten Metallabtrag zu beobachten (s. Anhang A27 und Abb. 7.8b).

Das Aluminium wird analog zur Gleichung (7-41) herausgelöst:



Da anfänglich keine freien Fluoridionen in der Lösung vorhanden sind, muss das Metall deutlicher angegriffen werden, um aus den nach Gl. (7-41) und (7-42) befreiten F⁻-Ionen den Komplex [AlF₆]³⁻ für eine weitere Kristallisation bilden zu können:



Durch ein höheres Verhältnis vom Abtrag zur Kristallisation kann die Oberfläche stärker angegriffen und aufgeraut werden (siehe Kapitel 7.4.3). Außerdem kann die Keimbildungsgeschwindigkeit wahrscheinlich dadurch beeinträchtigt werden. Resultierend aus einer niedrigeren Keimbildungsgeschwindigkeit können die Kristalle stärker wachsen, bevor die Metallfläche bedeckt wird. Auf diese Weise können also höhere flächenspezifische Gewichte der erzeugten Kristallschicht – durch größere Partikel – sowie höhere Metallabträge im stationären Zustand erreicht werden. Somit kann die Metalloberfläche ebenso stärker aufgeraut werden.

Ohne vollständige Oberflächenbedeckung wird das Metall jedoch weiter angegriffen und die gewünschte Oberflächenstruktur kann nicht erzeugt werden. Da bei der diskutierten Lösungszusammensetzung bei 20°C das Aktivbeizen so abläuft, dass die Bedeckung der Metallfläche mit einer Kristallschicht sehr schwach erfolgt (siehe REM-Aufnahmen im Anhang A27), wurde das Aktivbeizen weiterhin bei höheren Temperaturen untersucht. Höhere Kristallgewichte sollen erreicht werden, um die Rauigkeit zu erhöhen und durch die Oberflächenbedeckung die gewünschte Struktur zu ermöglichen.

7.7 Aktivbeizen mit HBF₄ und NaNO₃ bei einer Temperatur von 50°C

Mit Erhöhung der Temperatur und folgender Steigung der anfänglichen Abtrags- und Kristallisationsgeschwindigkeiten (X_0/k' und c_0/k) werden im Falle der in diesem Punkt betrachteten Aktivbeizlösungen höhere Kristallgewichte und Metallabträge als bei 20°C nach einer definierten Behandlungszeit erreicht (s. Anhang A28). In Vergleich zu den Lösungen mit freien Fluoridionen sind die genannten Geschwindigkeiten bei 50°C immer noch sehr niedrig, was auch eine sehr geringe Keimbildung bedeutet. Eine frühere Oberflächenbedeckung, die das weitere Wachstum der Kristalle verhindert, findet daher nicht statt.

Bei den in diesem Punkt diskutierten Aktivbeizlösungen findet bei hohen Temperaturen eine niedrigere Kristallisation für einen bestimmten Metallabtrag statt im Vergleich zu den Lösungen des Kapitels 7.4 bei 20°C. Auf diese Weise kann sich durch ein stärkeres Ätzen

eine größere Rauigkeit entwickeln, bevor die Metallfläche von Partikeln vollständig bedeckt wird.

In den diskutierten Lösungen findet zudem bei 50°C, ebenso wie bei 20°C (siehe Kapitel 7.6), eine sehr geringe Wasserstoffentwicklung statt, was die Entstehung einer großen Rauigkeit – entsprechend der hohen Kristallisation – ermöglicht.

Durch Erreichung von hohen Kristallgewichten und Metallabträgen und durch eine leichte Abflachung der Kurven bildet sich mit der untersuchten Aktivbeizlösung aus 2,83 mol/l (Na+F) und einem pH-Wert zwischen 1,7 und 1,8 bei 50°C bereits nach fünf Minuten eine besondere Oberflächenstruktur heraus. Dabei bilden sich kleine Metallerhebungen unter den Kryolithkristallen (s. REM-Aufnahmen in Anhang A34). Diese Struktur muss jedoch durch die Oberflächenbedeckung aufrechterhalten werden. Bei einer langen Behandlung in der diskutierten Lösung, ohne Erreichung eines stationären Zustandes, werden die gebildeten Metallhügel und Vertiefungen zu breit (s. Anhang A34).

Die Beizstruktur soll sich der Oberflächenstruktur mit großer Rauigkeit ($R_a = 4,7 \mu\text{m}$; s. Abb. 5.7), die mit der HSO-Lösung bei 70°C ausgebildet wird, annähern, um eine ausreichende Haftfestigkeit der metallischen Beschichtung zu ermöglichen. Um diese Struktur bei 50°C zu erreichen, muss ein hoher Metallabtrag zusammen mit einer hohen Kristallisation erfolgen. Die Kristallisation soll dabei durch die Flächenbedeckung ein gleichmäßiges Ätzen verhindern.

Aus der Diskussion des Kapitels 7.4.1 kann entnommen werden, dass mit Erhöhung der Na^+ - und F^- -Konzentration die Kristallisation begünstigt wird und, dass mit Erhöhung der F^- -Konzentration außerdem der Metallabtrag gefördert werden kann. Von diesen Betrachtungen ausgehend wurde das Aktivbeizen mit allmählicher Zunahme der Fluoridkonzentration (als BF_4^-) und gleichzeitiger Erhöhung der Natriumkonzentration untersucht (siehe nächstes Kapitel). Der pH-Wert wurde dabei minimal variiert, um die Kristallauflösungsgeschwindigkeit nicht wesentlich zu beeinflussen.

7.7.1 Kinetische Betrachtungen

7.7.1.1 Einfluss der Na^+ - und F^- -Konzentration

Durch gleichzeitige Erhöhung der Fluorid- und Natriumkonzentrationen wurden immer höhere Werte sowohl der anfänglichen Kristallisations- (c_0/k) als auch der anfänglichen Abtragsgeschwindigkeit (X_0/k') erreicht (siehe Abb. 7.13). Die Fluoridionen begünstigen sowohl die Kristallisation als auch den Metallabtrag und somit können die genannten Parameter steigen. Die Natriumionen begünstigen ebenfalls die Kristallisation. Durch die

Förderung der Kristallbildung wird der Metallabtrag auch begünstigt, wie im Kapitel 7.4.1 bereits diskutiert wurde. Schwankungen der genannten Parameter können jedoch aufgrund der Flächenbedeckung oder infolge der niedrigeren Keimbildung – durch die Förderung des Metallabtrages – auftreten.

Die maximalen erreichbaren Kristallgewichte (c_o) und Metallabträge (X_o) schwanken bei der Erhöhung der Konzentrationen der reagierenden Ionen stark, wie in Abbildung 7.13 zu sehen ist. Diese Parameter können durch die Oberflächenbedeckung bei Erhöhung von c_o/k und X_o/k' sinken. Durch Begünstigung des Metallabtrages kann jedoch die Bedeckung verhindert werden und c_o und X_o können folglich steigen. Eine frühzeitigere, vollständige Bedeckung der Metalloberfläche wird bei den diskutierten Aktivbeizlösungen wahrscheinlich auch dadurch verhindert, dass beim Beizen eine Metalloberfläche mit einer größeren Rauigkeit und dadurch einer größeren Angriffsfläche erzeugt wird. Eine tendenzielle Abnahme der diskutierten Parameter ist jedoch insbesondere bei einem pH-Wert von ca. 1,8 – bei welchem die Bedeckung stärker ist – zu beobachten.

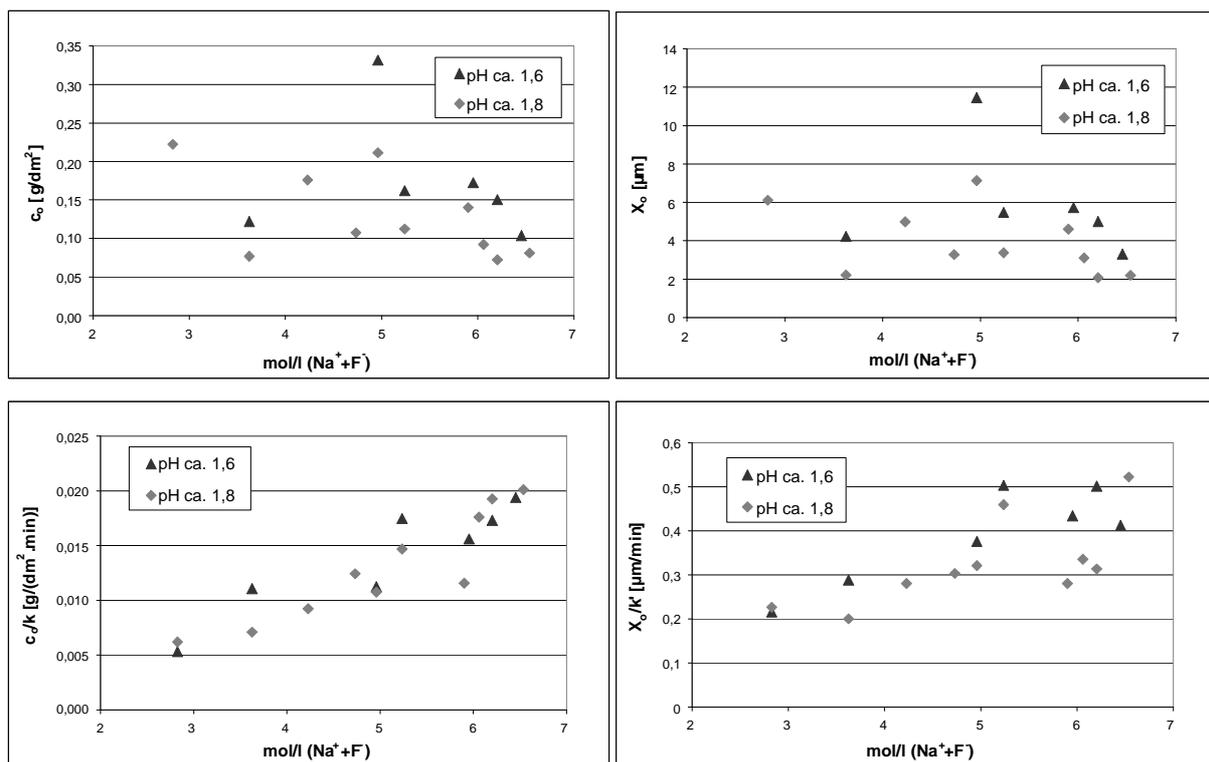


Abb. 7.13 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_o , X_o , c_o/k und X_o/k' von der Konzentration an Na^+ - und F^- -Ionen bei den pH-Werten 1,6 und 1,8.

Um hohe Kristallisationen und Metallabträge bei ausreichender Bedeckung der Metallfläche in einer möglichst kurzen Prozesszeit zu erreichen, mit dem Ziel, Metalloberflächen mit einer großen Rauigkeit zu erzeugen, soll also ein Kompromiss zwischen Kristallisation und Flächenbedeckung gefunden werden.

Durch ein geringeres Verhältnis c_o/k infolge der Komplexbildung der Fluoridionen (s. Kap. 7.6) und folglich eine geringere Keimbildung (diese kann auch durch den höheren Metallabtrag im Vergleich zu der Kristallisation beeinträchtigt werden, s. Kap. 7.6) können bei vollständig bedeckten Oberflächen höhere Kristallisations- und Abtragswerte als bei den Lösungen aus Kapitel 7.4 erreicht werden. Durch die Entwicklung – dank des Ätzens – deutlicherer Vertiefungen um die Kristalle herum wird die Angriffsfläche größer, das Metall kann weiter angegriffen werden und somit können letztlich auch höhere Kristallgewichte erreicht werden.

Die diskutierte Steigung der Quotienten c_o/k und X_o/k' mit Zunahme der Fluorid- und Natriumkonzentrationen findet statt, obwohl c_o und X_o sich verringern. Bei den Aktivbeizlösungen mit freien Fluoridionen, die im Kapitel 7.4 diskutiert sind, nehmen c_o/k und X_o/k' beinahe gleichzeitig wie c_o und X_o ab. Es ist jedoch zu beobachten, dass bei den Lösungen aus HBF_4 die vollständige Bedeckung (bzw. der stationäre Zustand) später als bei den Lösungen mit freien Fluoridionen auftritt. Die Metalloberfläche bei den hier diskutierten Aktivbeizlösungen wird langsamer mit Partikeln bedeckt (c_o/k und X_o/k' sind geringer, wie bereits diskutiert) und somit werden die anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten (c_o/k und X_o/k') noch leicht durch die Bedeckung gehemmt.

Bei den untersuchten Lösungen wurde das Verhältnis der Konzentrationen von Fluorid- zu Natriumionen annähernd konstant gehalten. Bei Erhöhung des Verhältnisses ändert sich das Aktivbeizen mit Erhöhung der Konzentration an Natrium- und Fluoridionen analog zu dem konstanten oder niedrigeren Verhältnis. Daher kann der Einfluss der geringen Variierung des diskutierten Verhältnisses auf das Aktivbeizen vernachlässigt werden.

Zwei unterschiedliche pH-Werte wurden bei jeder Lösungszusammensetzung untersucht. Bei dem niedrigeren pH-Wert (zwischen 1,6 und 1,7) wurden die höchsten Kristallgewichte und Metallabträge erreicht (siehe Abb. 7.13 und Anh. A28). Wie bereits im Kapitel 7.4.1.4 diskutiert, können wahrscheinlich durch eine langsamere Keimbildung größere Kristalle bei niedrigeren pH-Werten wachsen und somit können höhere Kristallgewichte und Metallabträge erreicht werden. Bei pH-Werten ab 1,8 erfolgt die Flächenbedeckung so schnell, dass ein hoher Metallabtrag und somit eine hohe Kristallisation nicht möglich sind. Ein zu niedriger pH-Wert, der die Bildung einer bedeckenden Kristallschicht nicht ermöglicht, soll vermieden werden. Der dabei auftretende Metallangriff verhindert die Entstehung einer für die Haftfestigkeit der Beschichtung notwendigen Oberflächenrauigkeit. Im Anhang A30 ist die Abnahme – aufgrund der schnelleren Oberflächenbedeckung – von c_o , X_o und X_o/k mit

Erhöhung des pH-Wertes im pH-Bereich 1,5 bis 2,3 zu beobachten. Der Quotient c_o/k nimmt dabei zu.

7.7.1.2 Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten des integralen Kinetikmodells

Es wurden die Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten nach dem im Kap. 7.3.3 definierten integralen Kinetikmodell bzgl. der Konzentration an Fluorid- und Natriumionen ermittelt (siehe Tabelle 7.2 und Anhang A31 und A32). Diese ermittelten Reaktionsordnungen repräsentieren die im letzten Punkt diskutierten Einflüsse der Fluorid- und Natriumionen auf das Aktivbeizen in den untersuchten Lösungen.

Die Parameter $n_{c_o/k}$ und $n_{X_o/k'}$ (bzgl. der Variation von c_o/k und X_o/k') sind positiv und untermauern damit die Steigungen von c_o/k und X_o/k' mit Zunahme der Fluorid- und Natriumkonzentration. Beide Reaktionsordnungen sind geringer als die entsprechenden Reaktionsordnungen bzgl. der Variationen von Fluorid- und Natriumionen, die bei niedrigen Konzentrationsbereichen der Lösungen im Kapitel 7.4 ermittelt wurden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit den hier diskutierten Aktivbeizlösungen im untersuchten Konzentrationsbereich bereits eine stärkere Bedeckung der reagierenden Metallfläche auftritt, obwohl nicht so stark wie bei den Lösungen freier Fluoridionen (Lösungen vom Kapitel 7.4) in den Bereichen hoher Natrium- bzw. Fluoridkonzentrationen (bei denen die genannten Reaktionsordnungen negativ sind). Außerdem finden die Kristallisation und der Metallabtrag aufgrund der F⁻-Komplexierung bei den hier diskutierten Aktivbeizlösungen durch andere Reaktionen statt.

	$n_{c_o}(\text{Na}^+ + \text{F}^-)$	$n_{X_o}(\text{Na}^+ + \text{F}^-)$	$n_{c_o/k}(\text{Na}^+ + \text{F}^-)$	$n_{X_o/k'}(\text{Na}^+ + \text{F}^-)$
pH = 1,6	-0,1409	-0,2591	1,3576	0,9262
pH = 1,8	-0,8042	-0,6909	1,4189	0,7797

Tabelle 7.2 Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in HBF₄-haltigen Lösungen bzgl. der Variation der Konzentration an Natrium- und Fluoridionen nach dem integralen Kinetikmodell (siehe dazu Anhang A31).

Dass $n_{c_o/k}$ höher als $n_{X_o/k'}$ ist, bedeutet eine stärkere Förderung der Kristallisation mit Zunahme der Konzentration der reagierenden Ionen im Vergleich zum Metallabtrag. Dies ermöglicht eine stärkere anfängliche Bedeckung der Metalloberfläche bei Erhöhung der diskutierten Konzentration, da sich die Kristallisation immer mehr gegen eine Beeinträchtigung durch den Metallabtrag durchsetzt. Als Folge der stärkeren anfänglichen

Bedeckung mit kleinen Partikeln, nehmen X_0 und c_0 mit Zunahme der Fluorid- und Natriumkonzentration ab.

Die Abnahme von X_0 und c_0 mit der Konzentration wird durch negative Werte der entsprechenden Reaktionsordnungen dargestellt. Diese Werte werden durch den Beitrag der Metalloberflächenbedeckung auf das Ergebnis des Aktivbeizens erzielt. Dieser Beitrag wirkt dem erreichten Metallabtrag und der erreichten Kristallisation entgegen und wird dominanter mit Erhöhung der Fluorid- und Natriumkonzentration, so dass c_0 und X_0 beeinträchtigt werden.

Die betrachteten Schwankungen von c_0 und X_0 wurden aufgrund der geringen Zahl an Messwerten bei der Bestimmung der Kinetikparameter nicht berücksichtigt, obwohl diese durch die Konkurrenz zwischen Bedeckung, Metallabtrag und Kristallisation erklärbar wären (siehe dazu Kapitel 7.7.1.1). Somit wird eine vereinfachte Modellierung des Aktivbeizphänomens ermöglicht.

Da sich die größten Werteschwankungen im niedrigeren Konzentrationsbereich befinden, wurden die Kinetikparameter auch von einem höheren Konzentrationsbereich bestimmt. Somit wurde eine genauere Information über den Ablauf des Aktivbeizens in diesem Konzentrationsbereich erhalten (s. Anhang A32). Diese Information ist für die Ermittlung eines Verfahrensmodells wertvoll (siehe Kap. 7.7.4). Im niedrigsten Konzentrationsbereich werden keine guten Ergebnisse bzgl. der Haftfestigkeit erzielt und dementsprechend ist eine weitere Untersuchung der Kinetik in diesem Bereich nicht sinnvoll.

7.7.1.3 Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten des analytischen Kinetikmodells

Die Kinetikparameter des analytischen Modells wurden aus einem Konzentrationsintervall ermittelt, das kleiner als das im letzten Kapitel und in Abb. 7.13 diskutierten Intervall ist. Da die Messergebnisse mit Variation der Reaktandenkonzentration stark schwanken, ist die Ermittlung von Kinetikparametern mit weniger Messpunkten bedeutend fehlerhafter. Jedoch wurde die Ermittlung in einem hohen Konzentrationsbereich bzgl. Abb. 7.13, in dem die Messwerte nicht sehr stark schwankten, durchgeführt.

Die ermittelten Parameter liefern eine Annäherung der Kinetik des Aktivbeizens. Jedoch sind diese durch die Vereinfachungen des abgeleiteten Modells beeinflusst (s. Kap. 7.4.1.6).

Mit den in diesem Kapitel diskutierten Lösungen wurden positive Werte der Reaktionsordnungen n_4 , n_7 und n_8 ermittelt (s. Anhang A33). Vergleichend mit den negativen Werten, die bei den Lösungen des Kapitels 7.4 in hohen Konzentrationsbereichen ermittelt wurden (s. Kap. 7.4.1.6), werden diese Parameter in dem hier betrachteten Fall von der Oberflächenbedeckung nicht stark beeinflusst.

Entsprechend n_4 wächst also die Adsorption von Kristallkeimen mit der Konzentration von Natriumionen. Dies stimmt mit der in Abb. 7.13 beobachteten Steigung der anfänglichen

Kristallisationsgeschwindigkeit c_0/k überein. Entsprechend den ermittelten Werten von n_7 und n_8 wird das Kristallwachstum durch Erhöhung der Natrium- und Fluoridionen verstärkt. Die erreichbare Kristallisation c_0 nimmt jedoch mit Erhöhung dieser Konzentrationen (s. Abb. 7.13) aufgrund der Verstärkung der Keimbildung ab.

Die Reaktionsordnung bzgl. der Erhöhung der Keimbildungsadsorption mit der Konzentration von Fluoridionen ist negativ (s. Anhang A33). Dieser Parameter kann von der Beeinträchtigung der Adsorption durch den Metallabtrag, der mit Zunahme der Fluoridkonzentration gefördert wird, beeinflusst werden.

Im Vergleich zu den Reaktionsordnungen, die für die Lösungen mit freien Fluoridionen bei niedrigen Konzentrationen der reagierenden Ionen ermittelt wurden, sind die Reaktionsordnungen bzgl. des Kristallwachstums im Falle von HBF_4 -haltigen Lösungen größer. Die Reaktionsordnungen bzgl. der Keimbildungsadsorption sind in diesem Fall niedriger. Durch eine niedrigere Keimbildung können die Kristalle bis zur Erreichung des stationären Zustandes stärker wachsen, wie bereits diskutiert. Die Reaktionsordnung bzgl. der Variation des Metallabtrages mit Zunahme der Fluoridkonzentration ist hier, wahrscheinlich auch aufgrund der leichteren Bedeckung durch Keime, höher als mit den Lösungen mit freien Fluoridionen.

7.7.2 Kristallpartikelgröße

In Abbildung 7.14 ist der äquivalente Durchmesser der beim Aktivbeizen in den NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen gebildeten Kristallpartikel in Funktion des entsprechenden flächenspezifischen Kristallgewichtes dargestellt. Es ist keine deutliche Funktion der Partikelgröße mit Variation der Kristallisation zu beobachten. Jedoch werden bei Erreichung hoher Kristallgewichte im Allgemeinen größere Partikel gebildet (s. dazu Anhang A29).

Einer höheren flächenspezifischen Kristallisation im stationären Zustand (bei der vollständigen Bedeckung der Metalloberfläche) entspricht im Prinzip eine Schicht – Monokristallschicht – mit größeren Partikeln. Grundsätzlich entsteht ein höheres flächenspezifisches Kristallgewicht im stationären Zustand durch ein stärkeres Kristallwachstum vergleichend zu der Keimbildung, was auch zu größeren Partikeln führt.

Schwankungen bzgl. einer homogenen Steigung der Partikelgrößen der stationären Zustände können aufgrund von kleinen Unterschieden des Geschwindigkeitsverhältnisses beim Beizen zwischen Keimbildung und Kristallwachstum auftreten. Die erreichte Kristallisation ändert sich zwar auch dadurch, jedoch entwickelt sich die Flächenstruktur ebenso unterschiedlich, was auf die gemessene Größe der Partikeln Einfluss ausüben kann.

In einer Aktivbeizlösung wachsen die Kristalle, wenn die Kristallisation zunimmt. Die Kristallpartikelgröße steigt jedoch mit der Kristallisation bis zur vollständigen Bedeckung der

Metallfläche in einer Aktivbeizlösung nicht immer. In einigen Fällen bleiben z.B. die Kristallpartikel in den ersten Minuten der Behandlung und bis zur beinahe Flächenbedeckung gleich groß, wie in den REM-Aufnahmen in Anhang A29 im Falle der Lösungen mit 2,83 und 2,59 mol/l (Na+F) zu sehen ist. Dies kann zutreffen, wenn die Keimbildung in Vergleich zum Kristallwachstum schneller ist.

Nahe der Erreichung des stationären Zustandes können die Kristallpartikel kleiner werden, da diese wahrscheinlich vermögen, sich in den erzeugten Flächenvertiefungen zu verteilen. Dabei wird sich die Kristallform vermutlich an die Flächenstruktur anpassen und in den Oberflächenaufnahmen werden kleinere Partikeln beobachtet.

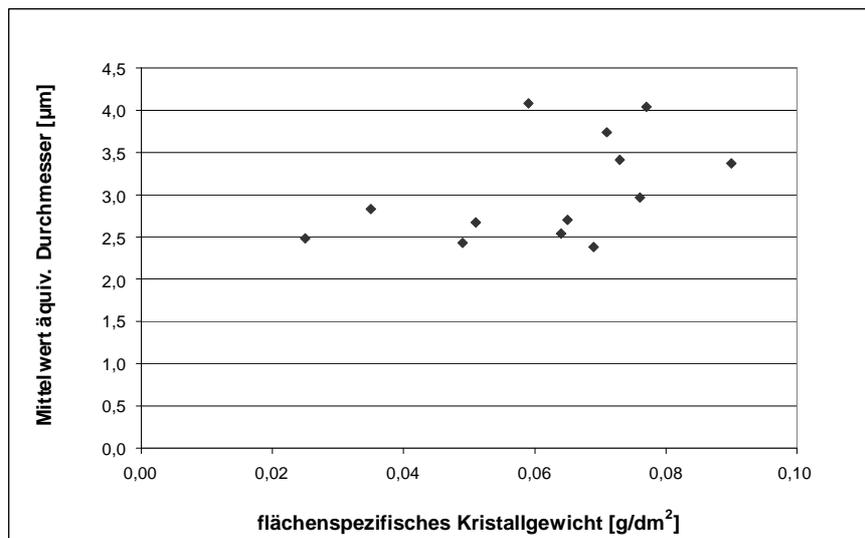


Abb. 7.14 Mittelwerte der äquivalenten Kristallpartikeldurchmesser in Abhängigkeit vom flächenspezifischen Kristallgewicht.

7.7.3 Rauigkeit

Die ermittelten Rauigkeitswerte der aktivbeizten Metalloberfläche steigen mit dem flächenspezifischen Kristallgewicht (siehe Abb. 7.15 und REM-Aufnahmen im Anhang A34). Mit wachsender Kristallisation bildet sich eine Flächenstruktur mit breiteren Metallerhebungen, auf welchen die immer grössere Kristalle wachsen. Je höher die erreichte Kristallisation und der dabei auftretende Metallabtrag sind, desto tiefer werden die Metallvertiefungen, die neben den Kristallen angeätzt werden.

In einer Aktivbeizlösung schwanken die Rauigkeitswerte mit dem Kristallgewicht. Wenn die Metalloberfläche vollständig mit Kristallen bedeckt wird, kann sich der Abstand zwischen den Rauigkeitsmaxima vergrößern, während sich die Kristalle in den Vertiefungen absetzen. Die Änderung der Oberflächenstruktur kann Schwankungen der Messwerte der mittleren Rauigkeit R_a hervorrufen.

Je nach dem, wie das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Keimbildung und Kristallwachstum ist, werden mehr und flachere Vertiefungen oder weniger und deutlichere erzeugt. Dies kann Schwankungen in den Rauigkeitsmessungen in Funktion des Kristallgewichtes bedeuten.

Die bei der aktivgebeizten Flächenstruktur erhaltenen Rauigkeiten unterscheiden sich nicht viel von den Rauigkeiten, die bei einer üblich geätzten Titanoberfläche oder bei der groben Struktur vom Kapitel 7.4.3 ermittelt werden. Jedoch sind die Flächenstrukturen unterschiedlich. Es sind deshalb nur die Rauigkeitsmessungen aus einer äquivalenten Flächenstruktur zu vergleichen.

In den Fällen, in denen die anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit noch sehr niedrig ist, so dass die Kristallisations- und Abtragskurven während der untersuchten Behandlungszeit noch nicht abflachen, wurden auch bei relativ niedrigen Kristallisationen hohe Rauigkeitswerte erhalten. Jedoch bildet sich in diesen Fällen, da die Metallfläche immer weiter angegriffen wird, eine offenere Flächenstruktur (s. Anhang A34). Bei dieser Struktur sind die Metallerhebungen so weit voneinander getrennt (Abstand zwischen Rauigkeitsmaxima ab ca. 4 μm , s. Anhang A34), dass die Rauigkeitsmessung davon wahrscheinlich beeinflusst wird. Diese Struktur erfüllt die Anforderungen bzgl. einer mechanischen Haftung (bzw. Verankerung) der Beschichtung nicht (wie im nächsten Kapitel diskutiert wird). Die Ergebnisse der entsprechenden Rauigkeitsmessungen wurden in diesem Sinne nicht mit den in Abb. 7.15 dargestellten Rauigkeiten verglichen.

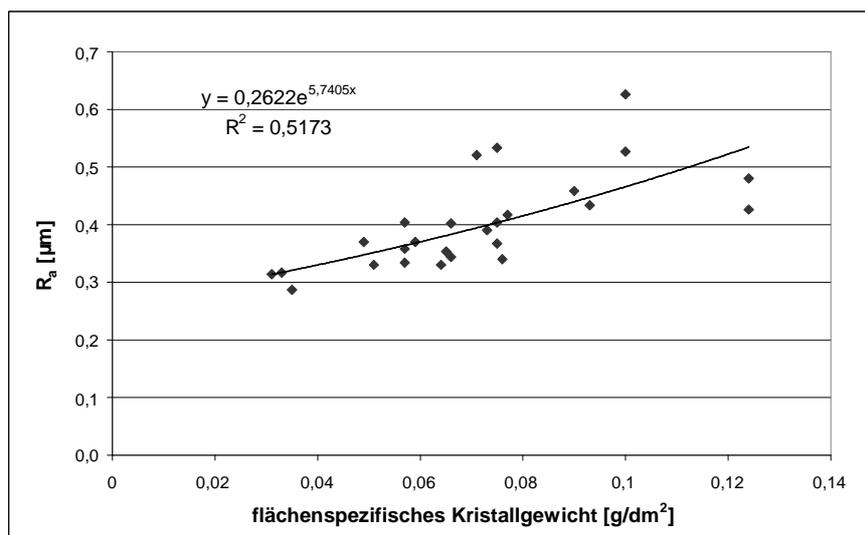


Abb. 7.15 Erzeugte Rauigkeit des Grundwerkstoffes beim Aktivbeizen in Abhängigkeit des flächenspezifischen Kristallgewichtes der generierten Kryolithschicht.

zum Beschichtungsbad beeinflusst werden. Die generierten, minimal unterschiedlich dicken Schichten lösen sich unterschiedlich schnell in der Schwefelsäure auf und dadurch bleibt das Metall nicht immer gleich lang mit der Aktivierungslösung in Kontakt. Da das Titan sehr schnell passiviert, könnten diese kleinen Zeitunterschiede die Haftung der Beschichtung beeinflussen (s. Kap. 8.3). Beim Kontakt mit der Luft im Übergang zum Beschichtungsbad kann die Aktivierung (bzw. Passivierung) und letztendlich die Haftfestigkeit durch viele Parameter variieren. Letztlich kann die Haftfestigkeit der Beschichtung beeinflusst werden, wenn die Kryolithkristalle bei unterschiedlich dick erzeugten Schichten während der Aktivierungszeit unterschiedlich stark aufgelöst werden.

Die verschiedenen Schichtdicken, die den jeweiligen Rauigkeiten aus Abbildung 7.16 entsprechen, können die Aktivierung in Schwefelsäure und somit die Haftfestigkeit der Beschichtung ebenso durch die jeweils unterschiedlich benötigte Auflösungszeit der Schichten beeinflussen. Dies erhöht den möglichen Fehler der in Abbildung 7.16 dargestellten Abhängigkeit der Haftfestigkeit mit der Oberflächenrauigkeit. Trotz des möglichen Einflusses von unterschiedlich stark aufgelösten Kristallschichten steigt die Haftfestigkeit der Beschichtung mit Erhöhung des Kristallgewichtes und entsprechend der Rauigkeit. Der Einfluss des sich bei der Aktivierung einstellenden Potentials auf die Haftfestigkeit ist weiterhin nicht so stark wie der Einfluss der Rauigkeit (siehe Kap. 8.3). Letztendlich ist die in Abbildung 7.16 dargestellte Funktion eine gute Annäherung der Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der beim Aktivbeizen erzeugten Oberflächenrauigkeit.

In Abbildung 7.16 sind nur Versuche dargestellt, die mit einem Aktivbeizen durchgeführt wurden, mit welchem eine annähernd stationäre Kristallschicht erzeugt wurde. In der jeweiligen angewendeten Aktivbeizlösung wurde das Blech bis zum stationären Zustand behandelt, da sich somit die Rauigkeit der Metalloberfläche beim Aktivbeizen maximal entwickelt. Versuche mit Aktivbeizlösungen, in welchen die anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit c_0/k sehr niedrig ist und in welchen in der durchgeführten Behandlungszeit kein stationärer Zustand erreicht wird, wurden in der diskutierten Abbildung nicht dargestellt. Die dabei ermittelte mittlere Rauigkeit (R_a) kann hoch sein, jedoch ist die Oberflächenstruktur zu offen (Abstand zwischen den Rauigkeitsmaxima ab ca. 4 μm , s. Anhang A34) und die Haftfestigkeit ist folglich sehr niedrig. Die Rauigkeit dieser Oberflächenstruktur wird daher mit den Rauigkeitswerten von Oberflächenstrukturen mit einem Abstand zwischen den Metallerhebungen (bzw. Rauigkeitsmaxima) geringer als 4 μm nicht verglichen. Die Änderung der Oberflächenstruktur kann letztlich, wie bereits diskutiert, die Rauigkeitsmessung beeinflussen.

Um eine hohe Haftfestigkeit der elektrochemischen Beschichtung zu ermöglichen, ist eine grobe Struktur notwendig (anders als die herkömmliche geätzte Struktur), die über Rauigkeitsmaxima mit Abständen kleiner als 4 μm verfügt. Diese Struktur wird dadurch ermöglicht, dass eine Kristallbedeckung das gleichmäßige Metallätzen verhindert. Wenn c_0/k so niedrig ist, dass die Metalloberfläche – in einer Behandlungszeit von ca. 30 Minuten (untersuchte Zeit) – nicht dicht bedeckt werden kann (die Kristallisations- und Abtragskurven flachen nicht ab), dann wird die diskutierte Struktur nicht erreicht. In diesen Fällen wird die Metalloberfläche zu wenig mit Keimen besetzt und die restliche, freie Oberfläche wird immer weiter, gleichmäßig angeätzt (die Metallvertiefungen werden zu breit). Der Quotient c_0/k muss also ausreichend hoch sein, damit die Metalloberfläche während der Behandlung vollständig bedeckt wird.

Andererseits wird die Haftfestigkeit der Beschichtung durch eine große Rauigkeit der genannten groben Struktur verbessert, wie bereits diskutiert. Eine große Rauigkeit wird durch Erreichung einer höheren Kristallisation erzeugt. Hohe Kristallgewichte bei vollständig bedeckten Metalloberflächen sollen letztendlich beim Aktivbeizen erreicht werden.

Um eine vollständig bedeckte Oberfläche in einer relativ geringen Behandlungszeit zu erreichen, muss die Zeitkonstante k relativ niedrig sein. Bei gleichen Werten von c_0 muss die anfängliche Kristallisationsgeschwindigkeit c_0/k relativ hoch sein. Hohe Kristallgewichte und ein hinreichender Quotient c_0/k sollen also beim Aktivbeizen erreicht werden, um eine gute Haftfestigkeit der Beschichtung in einer möglichst kurzen Behandlungszeit zu erzielen. Aus den Ergebnissen des Kapitels 7.7.1 ist Schluss zu ziehen, dass mittlere Natrium- und Fluoridkonzentrationen (des untersuchten Konzentrationsbereichs) für die Erreichung der genannten Ziele optimal sind (siehe Abb. 7.13). Relativ hohe Kristallgewichte im stationären Zustand mit relativ hohen c_0/k -Werten werden mit diesen Lösungen erreicht.

In Abbildung 7.17 ist die benötigte Zeit, um ein flächenspezifisches Kristallgewicht gleich $0,75 c_0$ ¹⁸ zu erreichen, in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration der Lösung bzgl. der beiden untersuchten pH-Werten dargestellt. Dabei ist das entsprechende flächenspezifische Kristallgewicht ebenso in Funktion von der Ionenkonzentration dargestellt. Je höher die Konzentration von reagierenden Ionen in der Aktivbeizlösung ist, desto kürzer ist die Behandlungszeit, um eine vollständig bedeckte Oberfläche zu erreichen und letztendlich eine maximale Haftfestigkeit mit der Lösung zu erzielen. Je höher die Lösungskonzentration, desto niedriger wird jedoch die erreichbare Kristallisation in der Aktivbeizlösung und desto geringer wird die erzielbare Haftfestigkeit einer Beschichtung.

¹⁸ Der ermittelte Parameter c_0 wird bei einer infiniten Behandlungszeit erreicht. Bei einer Kristallisation von ca. $0,75 \cdot c_0$ wurden bei den untersuchten Lösungen beinahe vollständig bedeckte Metalloberflächen erreicht. Die experimentellen Kristallisations- und Abtragsdaten bleiben ab dem diskutierten flächenspezifischen Kristallgewicht annähernd konstant.

Ein Kompromiss zwischen hoher Haftfestigkeit und kurzer Behandlungszeit muss also bei jeder Anwendung einer Beschichtung getroffen werden, um die optimale Lösungskonzentration für den jeweiligen Fall zu definieren.

Bei dem niedrigeren untersuchten pH-Wert können höhere Kristallgewichte erreicht werden, wie im Kapitel 7.7.1.1 bereits diskutiert.

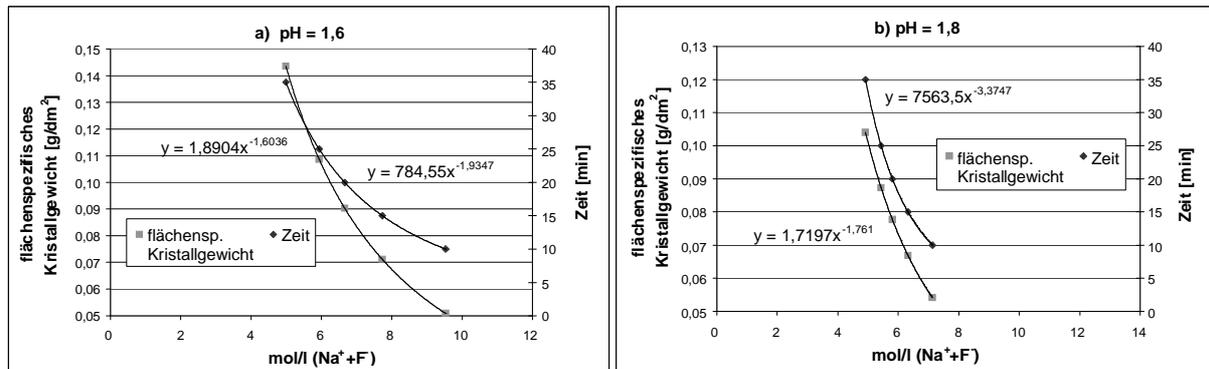


Abb. 7.17 Maximal erzielbare Kristallisation und nötige Behandlungszeit bis zur Erreichung des stationären Zustandes in Abhängigkeit von der Konzentration an Fluorid- und Natriumionen der Aktivbeizlösung: a) In Lösungen mit pH=1,6; b) In Lösungen mit pH=1,8.

Die Kristallgewichte, siehe Abb. 7.17, wurden aus den für die höheren Konzentrationsbereiche ermittelten Kinetikparametern des integralen Modells bestimmt. Das flächenspezifische Kristallgewicht nimmt entsprechend der integralen Kinetik nach einer potentiellen Funktion mit der Ionenkonzentration ab. Da bei niedrigen Konzentrationen zu niedrige c_0/k -Werte erreicht werden, wurden die in Abb. 7.17 dargestellten Daten nur für höhere Konzentrationen ermittelt. Bei der Bestimmung des erreichbaren Kristallgewichtes wurde letztlich angenommen, dass in der Praxis nur ca. 75% von c_0 erreicht wird.

Die Rauigkeit nach dem Aktivbeizen hängt vom flächenspezifischen Kristallgewicht nach $y = 0,26\exp(5,74x)$ (siehe Abb. 7.15) ab. Die Haftfestigkeit hängt ferner von der Oberflächenrauigkeit nach $y = 16,37x - 3,32$ (siehe Abb. 7.16) ab. Da bei dieser letzten Abhängigkeit die Fehlerstreuung hoch ist, kann man die Haftfestigkeit in Funktion der Kristallisation auch linear – nach $y = 63,78x - 1,54$ (s. Anhang A35) – darstellen.

Haftfestigkeit¹⁹ und Behandlungszeit können letztendlich in Funktion der Fluorid- und Natriumkonzentration der Lösung (in mol/l) durch folgende empirische Gleichungen ausgedrückt werden (die Gleichungen (7-46) und (7-49) sind in Abb. 7.18 dargestellt):

¹⁹ Die in diesem Kapitel diskutierte Haftfestigkeit wurde mit einer nachfolgenden Aktivierung von zehn Sekunden in 50 W%-Schwefelsäure bei 50°C erzielt.

. pH = 1,6, ab 5,2 mol/l ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$):

$$\text{Behandlungszeit} = 784,5 c_{(\text{Na}^+ + \text{F}^-)}^{-1,93} \quad [\text{min}] \quad (7-44)$$

$$\text{Haftfestigkeit}_A = 120,57 c_{(\text{Na}^+ + \text{F}^-)}^{-1,60} - 1,54 \quad [\text{N/mm}] \quad (7-45)$$

$$\text{Haftfestigkeit}_R = 5288 c_{(\text{Na}^+ + \text{F}^-)}^{-1,60} - 32,7 \quad [\text{N/mm}^2] \quad (7-46)$$

. pH = 1,8, ab 4,2 mol/l ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$):

$$\text{Behandlungszeit} = 7563,5 c_{(\text{Na}^+ + \text{F}^-)}^{-3,37} \quad [\text{min}] \quad (7-47)$$

$$\text{Haftfestigkeit}_A = 109,68 c_{(\text{Na}^+ + \text{F}^-)}^{-1,76} - 1,54 \quad [\text{N/mm}] \quad (7-48)$$

$$\text{Haftfestigkeit}_R = 4811 c_{(\text{Na}^+ + \text{F}^-)}^{-1,76} - 32,7 \quad [\text{N/mm}^2] \quad (7-49)$$

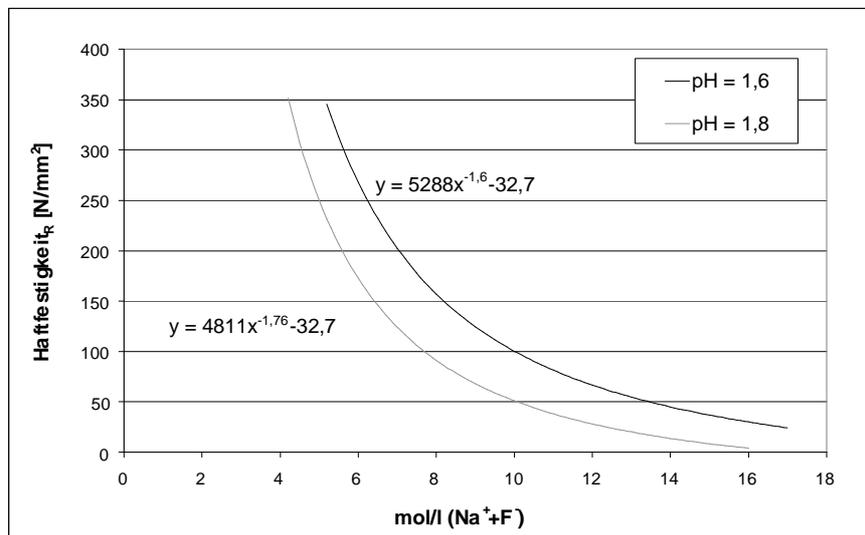


Abb. 7.18 Abhängigkeit der Haftfestigkeit_R der Beschichtung von der Konzentration an Fluorid- und Natriumionen der Aktivbeizlösung (empirisch ermittelt).

Für die in dieser Arbeit diskutierte Anwendung der elektrochemischen und chemischen Beschichtungen in der Luftfahrtindustrie wurde eine Aktivbeizlösung ausgewählt, mit welcher hohe Haftfestigkeiten – Haftfestigkeit_A von ca. 4,5 bis 5 N/mm bzgl. der nachfolgenden genannten Aktivierung – bei pH-Werten von 1,6 bis 1,8 in einer Behandlungszeit von 23 bis 28 Minuten nach dem ermittelten Modell erreicht werden können. Eine relativ lange Behandlungszeit ist in diesem Fall akzeptabel, um die Haftung der Beschichtung unter mechanischen und thermischen Beanspruchungen sicherstellen zu können. In der Praxis wurden bereits nach 20 Minuten Behandlung Haftfestigkeiten von 4 bis 6 N/mm (200 – 300 N/mm²) mit dieser Lösung erreicht.

Um Haftfestigkeiten von 4 bis 6 N/mm bzw. 200 bis 300 N/mm² zu erreichen müssen nach dem ermittelten Modell folgende Lösungskonzentrationen eingehalten werden:

. pH = 1,6: 5,6 – 7,0 mol/l (Na⁺+F⁻)

. pH = 1,7 – 1,8: 4,6 – 5,6 mol/l (Na⁺+F⁻)

7.8 Fehlerbetrachtung bei der Kinetikermittlung

Die Schwankungen der experimentellen Daten der Kristallisation über die Behandlungszeit bzgl. einer Funktion entsprechend der Gleichungen (7-16) bzw. (7-17) oder (7-26) in einer bestimmten Aktivbeizlösung können aufgrund von kleinen Unterschieden bzgl. des Ausgangszustands der Metalloberfläche zwischen den verschiedenen Titanproben (trotz des Vorätzens) auftreten. Jedes Messwert-Paar (Kristallisation und Metallabtrag nach einer bestimmten Behandlungszeit), wurde mit einer unterschiedlichen Probe ermittelt (s. Kapitel 4.4). Die möglichen Oberflächenunterschiede zwischen den Proben können letztendlich die beim Aktivbeizen stattfindenden Vorgänge beeinflussen.

Andererseits können Schwankungen von experimentellen Daten mit Zunahme der Behandlungszeit in einer Lösung aufgrund von unkontrollierbaren Abplatzungen bzw. durch Massenverluste der Kristallschichten bereits in der Lösung oder bei der Trocknung der Metallproben mit Luft vor der Gewichtbestimmung entstehen. Dies trifft vor allem bei den Lösungen mit freien Fluoridionen zu. Wenn die Metallfläche nicht schnell bedeckt wird, so dass die Metallauflösung stark ist, dann können sich die Kristalle durch die bei diesen Lösungen stattfindende Wasserstoffentwicklung nicht ausreichend mit dem Metall verbinden. Die Schichten, die durch eine relativ langsame Keimbildungsgeschwindigkeit in Lösungen mit freien Fluoridionen gebildet werden, haften nur mangelhaft auf der Metallfläche, wie durch einen Gittertest bewiesen wurde (s. Anhang A25). Bei sehr hohen Metallabträgen ist die Wasserstoffentwicklung so stark, dass diese eine Abplatzung der Schicht bereits in der Lösung verursacht. In diesen Fällen findet man die größten Schwankungen der Messdaten (siehe z.B. die Kristallisationskurve bei 1,44-1,55 mol/l Na⁺ und 0,36 mol/l F⁻). In den REM-Aufnahmen sind zudem, teilweise abgelöste Schichten zu erkennen (s. Anhang A20).

Abschließend können die Messdaten zwischen verschiedenen angesetzten Lösungen einer bestimmten Zusammensetzung aufgrund der möglichen, nicht messbaren Variation des eingestellten pH-Wertes (wie bereits erwähnt) voneinander abweichen. Wiederholungsmessreihen bzgl. einer Zusammensetzung, die aus unterschiedlichen vorbereiteten Lösungen ermittelt wurden, sind in den Grafiken in Funktion der Zeit mit „bis“ gekennzeichnet.

Der Ausgangszustand der Titanproben, die Abplatzungen der Kristallschicht und der pH-Wert der Lösung sind die signifikantesten Parameter, die die Ergebnisse des Aktivbeizens beeinflussen können. Der damit verbundenen Fehler der Messungen ist größer als der Fehler, der bei der Bestimmung der Gewichtsunterschiede der Proben vor und nach der Behandlung – um das Kristallgewicht und den Metallabtrag zu ermitteln – mit der Waage gemessen wird. In der Tabelle 7.3 sind die beobachteten Fehlerwerte der Messergebnisse erfasst.

Trotz der genannten Einflüsse auf die Kristallisation, den Metallabtrag und des damit verbundenen, möglichen Messfehlers sind die in den Kapiteln 7.4.1.1 bis 7.4.1.6 und 7.7.1.1 bis 7.7.1.3 diskutierten Tendenzen bzw. Funktionen vorzufinden (siehe Abb. 7.3 bis 7.5, 7.13 und Anh. A21, A22, A31, A32 und A33), welche durch Vergleich zwischen den verschiedenen untersuchten Konzentrationen bzw. pH-Werten – obwohl mit unterschiedlichen Werten – und Anhand von REM-Aufnahmen der behandelten Proben untermauert werden können. Auf den REM-Aufnahmen sind das Wachstum der gebildeten Kristallschicht sowie die Verkleinerung der Kristallpartikel von komplett dichten Schichten mit der Abnahme von c_0 bei hohen Konzentrationen der Lösungen zu verfolgen.

	Kristallisation [g/dm ²]	Metallabtrag [μ m]
Waage	0,001	0,02
Ausgangszustand Oberfläche	0,01	0,25
pH-Wert Lösung	0,03	0,75
Abplatzungen Schicht	0,04	-

Tabelle 7.3 Maximale Messabweichungen, die aufgrund der aufgelisteten Faktoren beobachtet wurden.

Die beobachteten Schwankungen bzgl. der genannten Tendenzen können aufgrund der möglichen und diskutierten Messfehler zustande kommen. Diese Schwankungen könnten andererseits auch durch die Konkurrenz zwischen den stattfindenden Vorgängen erklärt werden. Jedoch können diese aus den wenigen vorhandenen Messdaten nicht bestätigt werden.

Die Parameter sowohl des analytischen als auch des integralen Kinetikmodells können aus den genannten Abhängigkeiten bestimmt werden. Jedoch werden diese aufgrund der möglichen Messfehler und der nicht genügenden Zahl an Messpunkten – bedingt der beobachteten Abhängigkeiten – mit einem relativ großen Fehler ermittelt (einige Werte

wurden aufgrund der Messschwankungen mit sehr kleinen R^2 ermittelt. Bei anderen Werten ist der mögliche Fehler aufgrund der ungenügenden Zahl an Messwerten groß).

Weitere Untersuchungen mit den Lösungen des Kapitels 7.4 sind nicht sinnvoll, da diese Lösungen kein hinreichendes Ergebnis der Oberflächenrauigkeit (primäres Ziel des Aktivbeizens für eine erfolgreiche Titanaktivierung) geliefert haben (siehe Kapitel 7.4.3). Durch die mit den Lösungen des Kapitels 7.4 durchgeführten Versuche wurden jedoch aussagekräftige, hilfreiche Informationen über den Mechanismus des Aktivbeizens und über die Einflüsse der Konzentration der einzelnen Ionen in der Lösung auf das Ergebnis der Behandlung erworben.

Beim Aktivbeizen mit HBF_4 -haltigen Lösungen (s. Kapitel 7.7) sind Schwankungen bzgl. der im Kapitel 7.7.1.2 ermittelten Funktionen zu beobachten, die größer als der mögliche Messfehler sind. Trotzdem wurden diese Schwankungen bei der Bestimmung der Kinetik aufgrund der geringen Zahl an Werten in dem betroffenen Konzentrationsintervall und, um ein allgemeines, vereinfachtes Kinetikmodell zu erhalten, nicht berücksichtigt.

Die größten Schwankungen fanden bei relativ niedrigen Konzentrationen von Fluorid- und Natriumionen statt. Bei diesen Zusammensetzungen sind die anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten noch sehr niedrig, was die erwünschte Oberflächenstruktur in einer relativ niedrigen Zeit nicht ermöglicht (s. Kap. 7.7.3). Die Bestätigung dieser Schwankungen ist daher bzgl. des Zieles vom Aktivbeizen nicht von entscheidender Bedeutung. Diese beeinflussen jedoch die Ermittlung der Kinetikparameter. In den höheren Konzentrationsbereichen, die zu erfolgreichen Ergebnissen des Aktivbeizens führen, ist die Zahl an ermittelten Werten höher, was die Genauigkeit der Bestimmung der Kinetikparameter in diesem Bereich verbessert. Weiterhin wurde die Kinetik in dem für ein erfolgreiches Aktivbeizen interessanten Konzentrationsbereich ebenso ermittelt, um hier genauere und fürs Verfahren interessante Information zu gewinnen.

7.9 Korrosionspotenzial

Das Korrosionspotenzial des Titans wird in allen untersuchten Aktivbeizlösungen, sowohl bei 50°C als auch bei 20°C, in den ersten Sekunden sehr stark negativ. Mit fortschreitender Aktivbeizzeit und entsprechendem Wachstum der Kryolithschicht nimmt das Potenzial zu (siehe Anhang A36). Die Kryolithschicht wirkt in diesem Sinne passivierend auf der Metalloberfläche. Das Titan unter der Kristallschicht bleibt jedoch aktiv, wie im Kapitel 8.2 diskutiert wird.

Wenn keine vollständige Bedeckung erreicht wird (wie bei der $\text{HBF}_4/\text{NaNO}_3$ -Lösung mit 2,83 mol/l (Na+F) bei 50°C) bleibt das Potenzial bei den stark negativen Werten.

8 AKTIVIERUNG

In der letzten Ablaufstufe des Aktivierungsverfahrens (die eigentliche Aktivierung) muss die im vorherigen Ablaufschritt gebildete Kryolithschicht entfernt werden, damit die elektrochemisch aufgebraute, metallische Beschichtung mit dem Titanwerkstoff verbunden werden kann²⁰ (s. Kap. 5.2). Unter der Kristallschicht ist die Metalloberfläche bereits sehr aktiv (s. Kap. 7.9 und 8.2) und folglich soll die Kristallauflösung im Sinne einer Aktivierung, damit die Beschichtung auf dem Titan haftet, ausreichen. Bei der Auflösung der Kristalle darf die Titanoberfläche nicht passivieren, da dies die Haftfestigkeit der Beschichtung beeinträchtigen wird. Beim Aktivbeizen wird letztlich eine Metalloberfläche mit einer großen Rauigkeit unter der Kristallschicht generiert, welche eine Erhöhung der Haftung der metallischen Beschichtung ermöglicht (siehe Kapitel 7.7.4). Diese Oberflächenrauigkeit muss daher bei der Aktivierung bzw. Auflösung der Kristallschicht aufrechterhalten werden, um eine verbesserte Haftung zu erreichen.

Das Kryolith ist in Wasser schwer löslich. Dieses wird in starken Säuren wie in Schwefelsäure gut aufgelöst. In diesen Säuren wird das Titan aktiv und somit angeätzt. Im Punkt 8.1 wird die Kristall- sowie die Metallauflosungskinetik in verschiedenen Schwefelsäure-Lösungen, bei unterschiedlichen Temperaturen diskutiert.

Anhand von Korrosionspotenzialmessungen in verschiedenen Aktivierungslösungen wird der Einfluss der Aktivierung bzw. Passivierung auf die erzielte Haftfestigkeit der elektrochemischen Beschichtung analysiert (s. Kap. 8.2 und ebenso 8.3).

Der Oberflächenzustand nach der Aktivierung (bzgl. Kristallschicht und Aufrauung) wird ferner anhand von REM-Aufnahmen und Rauigkeitsmessungen untersucht (s. Kap. 8.3).

Im Kapitel 8.3 werden die durch das gesamte, optimierte Aktivierungsverfahren erzielten Haftfestigkeiten der elektrochemischen Beschichtung dargestellt und es wird erörtert, welche Bindungsart zwischen Schicht und Werkstoff nach dem entwickelten Verfahren vorwiegend auftritt und demgemäß welcher Vorgang bzw. welche Veränderung der Metalloberfläche beim Aktivierungsverfahren entscheidend ist.

Abschließend wird im Kapitel 8.3 die Aktivierung der Legierungen Ti6242 und IMI834 diskutiert.

²⁰ Elektrochemische Beschichtungen, die auf der Kryolithschicht aufgetragen werden, haften nicht (siehe Kapitel 6...).

8.1 Aktivierungskinetik in Schwefelsäurelösungen

8.1.1 Auflösungskinetik des Kryoliths in Schwefelsäurelösungen

8.1.1.1 Zeitabhängigkeit der Kristallauflösung

Die Kryolithkristalle, die beim Aktivbeizen auf der Titanoberfläche entstehen, lösen sich in Schwefelsäurelösungen nach einer exponentiellen Funktion (s. Abb. 8.1) auf, welche von der Konzentration und Temperatur der Lösung abhängt.

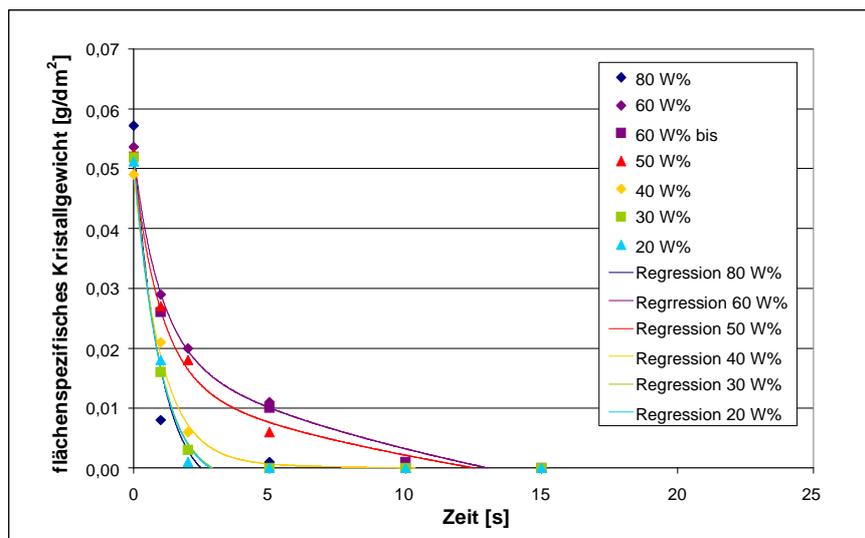


Abb. 8.1 Verbleibende Kryolithkristalle auf der Titanoberfläche in Schwefelsäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen bei 50°C in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit (die Funktionen der Regressionen sind im Anhang A37 zu entnehmen). Der Ausgangszustand ist immer eine vorgeätzte und in HSO-Lösung aktivgebeizte (bei 50°C, zehn Minuten) Titanprobe.

Die Kinetikgleichung der Auflösung kann phänomenologisch wie folgt dargestellt werden:

$$-\frac{dc_K}{dt} = k_{AAK} \cdot A_K \cdot c_S^p \quad (8-1)$$

mit

A_K	Reaktionsfläche
k_{AAK}	Geschwindigkeitskonstante der Auflösung der Kristalle
c_S	Konzentration der Schwefelsäurelösung
p	Reaktionsordnung bzgl. der Schwefelsäurekonzentration

Wenn die Reaktionsfläche und die Konzentration der Säure in der Lösung konstant über die Zeit bleiben, dann nimmt die Kryolithkonzentration nach Gleichung (8-1) linear mit der Zeit ab. Jedoch ändert sich die Reaktionsausbreitung mit der Auflösung bzw. mit der

Behandlungszeit. Die Fläche wird mit Abnahme der Kryolithmenge bzw. des Kristallvolumens kleiner. Somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Auflösung der Kristalle bzw. mit der Behandlungszeit verlangsamt. Außerdem gilt, je kleiner das Kristallvolumen, desto schneller nimmt die reagierende Kristallfläche ab, so dass die Auflösungsgeschwindigkeit bei kleineren Kristallen stärker verlangsamt wird. Aus diesem Grund nimmt das flächenspezifische Kristallgewicht exponentiell mit der Behandlungszeit ab.

Wenn man annimmt, dass der Einfluss von A_K in einem bestimmten Zeitintervall nicht relevant ist, dann kann man die Gleichung (8-1) in diesem Zeitintervall integrieren. Analog zur Gl. (6-16) (s. Kap. 6.1.6) kann man die nicht konstante Reaktionsgeschwindigkeit in dem Zeitintervall durch den Exponenten w darstellen:

$$Y = k'_{AAK} \cdot c_S^p \cdot t^w \quad (8-2)$$

mit Y flächenspezifisches Kristallgewicht des aufgelösten Kryoliths

Aus den experimentellen Daten und dem Logarithmus der Gl. (8-2) findet man bei konstanter Säurekonzentration unterschiedliche Werte des Exponenten w in zwei verschiedenen Zeitintervallen (s. Anhang A38 und A39). Zwischen diesen Zeitintervallen unterscheidet sich die Angriffsfläche der Partikeln stark und folglich die Auflösungsgeschwindigkeit.

Bei den verschiedenen Säurekonzentrationen und Temperaturen werden ferner unterschiedliche w -Werte ermittelt. Dies hängt mit der unterschiedlichen Auflösungsgeschwindigkeit und folglich mit den unterschiedlichen Größen der Angriffsflächen nach jeder Behandlungszeit für die verschiedenen Säurekonzentrationen zusammen.

8.1.1.2 Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration

Die Kryolithkristalle werden schneller mit Erniedrigung der Säurekonzentration aufgelöst. Bei einer Konzentration von 80 W% wird die Auflösung wieder schneller als bei niedrigeren Konzentrationen. Dies wird in Abb. 8.1 widerspiegelt.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Kryoliths bei 50°C findet folglich bei einer Schwefelsäurekonzentration zwischen 50 und 60 W% ein Minimum. Dies trifft jedoch nur nach einer Sekunde Behandlungszeit zu (siehe Abb. 8.2). Da die Auflösungsgeschwindigkeit mit der Verkleinerung der Kristalle verlangsamt wird (siehe letztes Kapitel), ist die Auflösungsgeschwindigkeit nach 5 und 10 Sekunden bei 50-60 W% -Schwefelsäure maximal.

Je höher konzentriert die Säure ist, desto größer sollte die Auflösungsgeschwindigkeit nach Gleichung (8-1) sein. Die Gleichung (8-1) basiert auf der Reaktion des Kryoliths mit den Wasserstoffionen. Das Kryolith kann wie folgt aufgelöst werden:

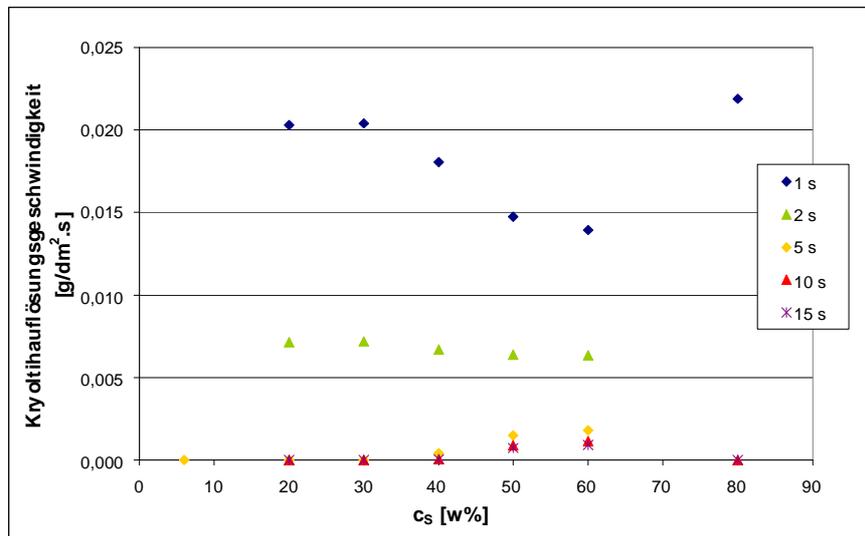
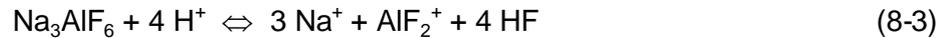


Abb. 8.2 Auflösungsgeschwindigkeit des Kryoliths in Schwefelsäurelösungen bei 50°C in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration nach unterschiedlichen Aktivierungszeiten.

Dass die Auflösungsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Säurekonzentration niedriger wird, kann mit der Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit [39] bzw. Beweglichkeit der Ionen zusammenhängen. Bei einer geringeren Beweglichkeit diffundieren die Ionen geringer an die Kristalloberfläche. Dieser Effekt ist analog dem elektrischen Widerstand bei galvanischen Prozessen, der ebenso von der Beweglichkeit der Ionen im Elektrolyten abhängt.

Bei noch höheren Säurekonzentrationen kann die Variation der Leitfähigkeit einen geringeren Einfluss haben und somit könnte mit Erhöhung der Konzentration die Geschwindigkeit wieder steigen.

Aus dem Logarithmus der experimentellen Daten kann man bei konstanter Behandlungszeit nach Gleichung (8-2) die Reaktionsordnung p bzgl. der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung bestimmen.

Man findet zwei unterschiedliche Werte der Reaktionsordnung p für zwei unterschiedliche Konzentrationsbereiche der Säure (s. Anhang A40). Zwischen 20 W%- und 60 W%-Schwefelsäure ist p für die ersten zwei Sekunden der Behandlung negativ, d.h., je konzentrierter die Säure ist, desto langsamer werden die Kryolithkristalle aufgelöst. Dies wurde bereits in diesem Punkt diskutiert. Zwischen 60 W%- und 80 W%-Schwefelsäure ist die Reaktionsordnung für die erste Sekunden der Behandlung positiv, da in diesem Bereich,

wie ebenso diskutiert wurde, die Auflösungsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Säurekonzentration steigt.

Letztlich variiert die Reaktionsordnung p mit der Reaktionszeit (s. Anhang A40). Ab fünf Sekunden Behandlungszeit ist p im Konzentrationsbereich von 20 W%- bis 60 W%-Schwefelsäure positiv. Das Vorzeichen des p -Wertes wechselt also bei hohen Behandlungszeiten. Die Variation der Angriffsfläche der Kristalle – welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst – in Funktion der Säurekonzentration variiert wiederum mit der Behandlungszeit. In den Lösungen, bei denen sich die Kristalle in den ersten Sekunden schneller auflösen, verbleibt in den letzten Sekunden der Behandlung eine geringere Angriffsfläche im Vergleich zu den anderen Lösungen. Diese geringere Angriffsfläche vermindert die weitere Auflösungsgeschwindigkeit. Dieser Reaktionsmechanismus ist typisch für Vorgänge, in denen die Konzentration eines festen Reaktanden durch Verbrauch immer geringer wird.

8.1.1.3 Abhängigkeit von der Temperatur

Die Kristallauflösungskinetik in Abhängigkeit von der Säurekonzentration wurde bei 50°C untersucht und diskutiert. Mit Erniedrigung der Temperatur werden die Kryolithkristalle langsamer aufgelöst (s. Abb. 8.3), was durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Temperatur nach dem Arrheniusansatz (s. Gl. (6-9)) untermauert wird.

Aus der Abhängigkeit des Logarithmus der Kristallauflösung von dem reziproken Wert der Temperatur – nach dem Arrheniusansatz – kann die Aktivierungsenergie der Reaktion ermittelt werden. Jedoch kann dieser Parameter nur aus den experimentellen Daten nach einer und zwei Sekunden Behandlung bestimmt werden; bei den weiteren Behandlungszeiten bekommt man negative Werte (s. Anhang A41). Dies ist auf die Änderung der Abhängigkeit der Kristallauflösung von der Zeit durch die Temperatur zurückzuführen (s. die w -Abhängigkeit von der Temperatur im Anhang A39). Die Änderung von w (Abhängigkeit der Kristallauflösung von der Zeit) mit der Temperatur hängt mit den unterschiedlichen Größen der Angriffsflächen nach jeder Behandlungszeit für die verschiedenen Temperaturen zusammen. Die Werte der Kristallauflösung nach einer Sekunde Behandlungszeit bei den verschiedenen Temperaturen sind bzgl. der Kinetik vergleichbar, da anfänglich die Kryolithkristalle die gleiche Größe aufweisen. Der ermittelte Wert von E_a nach einer Sekunde Behandlungszeit muss deshalb sehr nah an dem wirklichen Wert liegen.

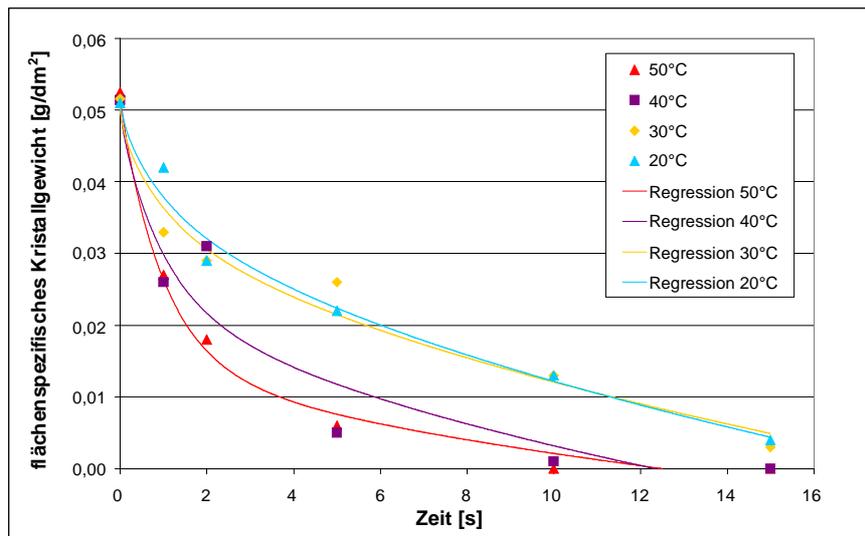


Abb. 8.3 Verbleibende Kryolithkristalle auf der Titanoberfläche in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit (die Funktionen der Regressionen sind dem Anhang A37 zu entnehmen). Der Ausgangszustand ist immer eine vorgeätzte und in HSO-Lösung aktivgebeizte (bei 50°C, zehn Minuten) Titanprobe.

8.1.2 Metallabtragskinetik in Schwefelsäurelösungen bei der Aktivierung

8.1.2.1 Zeitabhängigkeit des Metallabtrages

Mit der Auflösung der Kryolithkristalle in den Schwefelsäurelösungen wird die aktive Metalloberfläche (s. Kap. 7.9 und 8.2) allmählich in Kontakt mit der Aktivierungslösung versetzt. Dabei wird das Metall angegriffen. In Abbildung 8.4 ist der Metallabtrag in Abhängigkeit der Aktivierungszeit dargestellt.

Die Abhängigkeit des Metallabtrages von der Aktivierungszeit kann man durch das so genannte MMF (Morgan-Mercer-Flodin)-Modell (ein sigmoidales Modell, s. Anhang A37) definieren. Der Metallabtrag wächst anfänglich linear mit der Behandlungszeit. Die Metallauflösung wird durch die Kristallschicht wenige Sekunden vom Anfangspunkt der Behandlung limitiert. Nach einer bestimmten Zeit erreicht der Metallabtrag einen Sättigungswert. Dies tritt aufgrund der Passivierung des Titans in der Lösung ein. Ohne Fluoridionen kann das Titan stärker passivieren, wie im Kapitel 3.2.2 diskutiert wurde.

Das Metall wird nur an der verbleibenden, von Kristallen und Oxiden freien Metallfläche angeätzt. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Titans in Abwesenheit von Fluoridionen hängt nach Nernst (s. Kap. 3.2.1, Gl. (3-7)) nicht von der Säurekonzentration ab. Jedoch ist der Metallabtrag eine Funktion der Kristallauflösungs- und der Oxidbildungs- bzw. Oxidauflösungsgeschwindigkeiten, die von der Säurekonzentration abhängen.

Der Metallangriff kann somit durch folgende phänomenologische Gleichung analog zum Aktivbeizen definiert werden:

$$-\frac{dc_{\text{Ti}}}{dt} = k_{\text{AK}} \cdot c_{\text{S}}^r \quad (8-4)$$

mit k_{AK} Geschwindigkeitskonstante der Metallauflösung bei der Aktivierung
 r Reaktionsordnung bzgl. der Schwefelsäurekonzentration

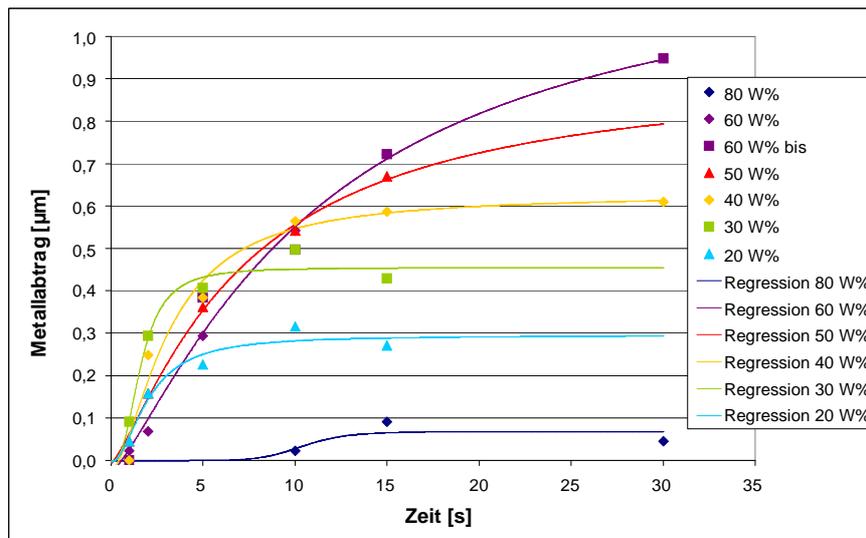


Abb. 8.4 Metallabtrag in Schwefelsäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen bei 50°C in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit. (Die Funktionen der Regressionen sind dem Anhang A37 zu entnehmen).

Die Abtragungsgeschwindigkeit ist über die Behandlungszeit nicht konstant, da sich die Bedeckung der Metalloberfläche durch Kristalle und Oxide über die Zeit ändert. Diese Geschwindigkeit kann jedoch in zwei verschiedenen Bereichen konstant angenommen werden (s. Abb. 8.4). In jedem Zeitbereich kann folglich der Metallabtrag analog zum Vorätzen (s. Gl. (6-16)) und zur Kryolithauflösung interpretiert werden:

$$X = k_{\text{AK}} \cdot c_{\text{S}}^r \cdot t^v \quad (8-5)$$

Der Parameter v definiert die minimale Änderung der Abtragungsgeschwindigkeit mit der Zeit. In jedem der unterschiedlichen Zeitbereiche hat der Parameter v einen unterschiedlichen Wert (s. Anhang A42 und A43). Der v -Wert variiert ebenso mit der Schwefelsäurekonzentration und der Temperatur, da die Metalloberfläche bzgl. jeder Aktivierungsbedingung unterschiedlich von Kristallen befreit und von Oxiden befreit bzw. besetzt wird und folglich ist die Variation der Abtragungsgeschwindigkeit mit der Zeit unterschiedlich.

8.1.2.2 *Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration*

Die Metallauflösung wird anfänglich in niedrig konzentrierten Schwefelsäurelösungen gefördert. Der Metallabtrag wird anfänglich umso dominanter, je schneller die Kryolithauflösung erfolgt. Eine stärkere Metallauflösung wird später jedoch zu einer stärkeren, früher auftretenden Passivierung führen (s. dazu Kap. 3.2.2.1). Somit wird der maximal erreichte Metallabtrag bei den genannten Lösungen niedriger als bei mittleren Säurekonzentrationen (s. Abb. 8.4 und Anh. A44). Bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen lösen sich die gebildeten Oxide außerdem schwerer wieder auf, so dass eine stärkere Passivierung auftreten kann. Bei sehr hohen Schwefelsäurekonzentrationen (> 60 W%) wird die Metallauflösung so stark gefördert, dass die Metalloberfläche sehr schnell stark passiv wird. Dies stimmt mit den Potenzialmessungen von Robin et. al. [23] überein.

Aus den experimentellen Daten kann man durch Logarithmierung der Gleichung (8-5) bei konstanter Behandlungszeit die Reaktionsordnung r bzgl. der Konzentration der Säure bestimmen.

Es wurden drei unterschiedliche Werte der Reaktionsordnung r für drei unterschiedliche Konzentrationsbereiche der Säure nach jeder Behandlungszeit ermittelt (s. Anhang A45). Bei einem niedrigen Konzentrationsbereich (20 bis 30 W%-Schwefelsäure) ist r positiv, da, je höher die Säurekonzentration ist, desto schneller die Auflösung der Kryolithschicht erfolgt und desto stärker kann dann anfänglich das Metall angegriffen werden (s. Kap. 8.1.1.2). Bei höheren Konzentrationen ist r negativ, da, je höher die Säurekonzentration ist, desto niedriger wird die Äquivalentleitfähigkeit und desto schwerer wird die Metalloberfläche frei von Kryolithkristallen (s. Kap. 8.1.1.2). Im Konzentrationsbereich 60 bis 80 W%-Schwefelsäure ist r aufgrund einer stärkeren Passivierung in diesem Konzentrationsbereich mit Zunahme der Säurekonzentration, wie bereits diskutiert, stärker negativ. Der negative Wert wird mit der Zeit wachsen und erreicht in dem Konzentrationsbereich bis 60 W%-Schwefelsäure positive Werte, weil mit fortschreitender Behandlungszeit das Metall in den anfänglich stärker angreifenden Säuren passiviert und somit weniger angegriffen wird. Der positive Wert im Konzentrationsbereich 20 bis 30 W%-Schwefelsäure wird aus diesem Grund mit der Zeit immer niedriger.

Dieses beschriebene Kinetikverhalten ist typisch bei komplexen Systemen, in denen parallele Reaktionen stattfinden, wie Metallangriff und Passivierung, die sich zudem untereinander beeinflussen. Dies ist auch der Fall beim Ätzen von Titanwerkstoffen in Flusssäure-/Salpetersäurelösungen (s. Kap. 6.1.6). Die in diesem Kapitel diskutierte Kinetik ist jedoch aufgrund eines weiteren Vorgangs – nämlich der Kristallauflösung – komplexer.

8.1.2.3 Abhängigkeit von der Temperatur

Der Metallabtrag steigt mit Erhöhung der Temperatur (s. Abb. 8.5). Je höher die Temperatur, desto schneller wird die Metalloberfläche frei von Kryolithkristallen (s. Kap. 8.1.1.3) und bereit, von der Lösung angegriffen zu werden. Außerdem wird der Metallangriff mit der Temperatur gefördert, was nach der Nernst-Gleichung (Gl. (3-7)) zu erwarten ist. Bei hohen Temperaturen tritt jedoch eine Passivierung früher auf.

In diesem Fall kann die Aktivierungsenergie nach dem Arrheniusansatz (s. Gl. (6-9)) wie im Falle der Kryolithauflösung nicht bestimmt werden, da der Parameter v (Abhängigkeit der Abtragungsgeschwindigkeit von der Zeit) von der Temperatur abhängt (s. Anhang A43). Die Metalloberfläche wird bei jeder Temperatur unterschiedlich von Kristallen und Oxiden befreit bzw. bedeckt, was die Variation der Abtragungsgeschwindigkeit von der Zeit beeinflusst. Jedoch ist dieser Einfluss in diesem Fall nicht sehr stark und daher soll der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie ähnlich dem wirklichen Wert sein (s. Anhang A46). Dieser ermittelte Wert ist viel niedriger als der ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie beim Vorätzen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass in dem hier diskutierten Fall die Titanoberfläche aktiver als beim Vorätzen ist. Eine anfänglich stärker von Oxiden befreite Metalloberfläche kann leichter angegriffen werden.

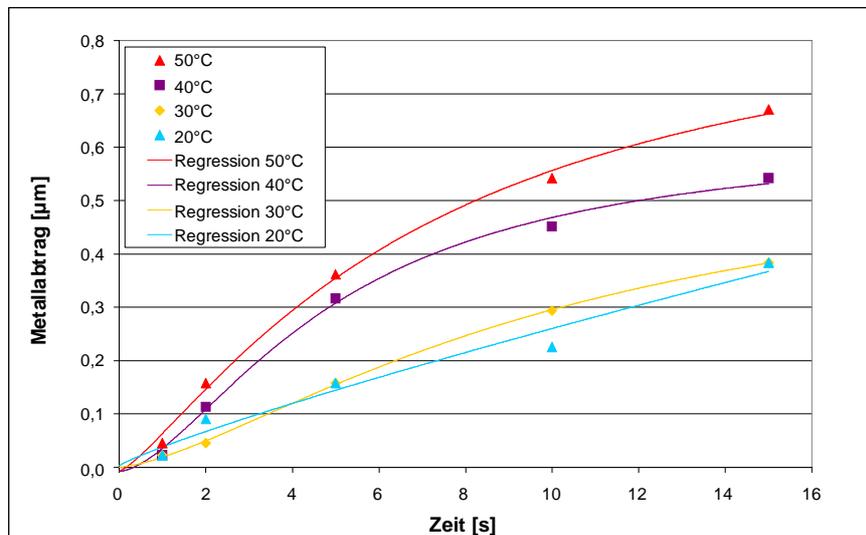


Abb. 8.5 Metallabtrag in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit. (Die Funktionen der Regressionen sind dem Anhang A37 zu entnehmen).

8.1.3 Fehlerbetrachtung bei der Kinetikermittlung

Die ermittelte Kinetik stellt eine Annäherung der stattfindenden Reaktionsgeschwindigkeiten dar und gibt wertvolle Informationen für die Analyse und Optimierung des Verfahrens.

Es ist anzunehmen, dass im Falle der Aktivierung der Fehler der Messwerte viel niedriger als beim Aktivbeizen ist. Bei der Aktivierung wurden aktivgebeizte Proben verwendet, deren Kristallschicht hauffest war. Deshalb sind Abplatzungen der Kristallschicht während der Auflösung prinzipiell nicht denkbar. Weiterhin ist die Zusammensetzung der Aktivierungslösung gut einstellbar. Der Ausgangszustand der Proben kann die Kinetik der Kristallauflösung beeinflussen, wenn Kryolithkristalle mit unterschiedlichen Größen vorhanden sind. Der damit verbundene Fehler wäre jedoch minimal.

In Abb. 8.1 und Abb. 8.4 ist eine Versuchswiederholung zu sehen (bei 60 W%-Schwefelsäure). Dabei liegt der Fehler bei ca. $0,003 \text{ g/dm}^2$ für die Kristallauflösung und bei $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ für den Metallabtrag.

8.2 Korrosionspotenzial in Schwefelsäurelösungen

Das Korrosionspotenzial von aktivgebeizten²¹ Titanproben wurde in verschiedenen konzentrierten Schwefelsäurelösungen bei unterschiedlichen Temperaturen für ca. fünf Minuten gemessen. Das Potenzial nimmt bei allen Lösungen in den ersten Sekunden der Messung sehr stark ab (s. Abb. 8.6). Gleich nach Auflösung des größten Anteils der Kryolithschicht, wenn das Metall in Kontakt mit der Lösung kommt, wird also das Korrosionspotenzial sehr negativ. Vergleichend mit den in der Literatur [7] gemessenen Korrosionspotenzialen des Titans in Schwefelsäurelösungen (s. Abb. 3.5, Kap. 3.2.2.1) ist das Potenzial bei der Aktivierung viel niedriger (ca. -700 mV , umgerechnet in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode mit $E = 0$). Das heißt, dass die Metalloberfläche unter den Kryolithkristallen bereits aktiver ist. Das Potenzial wird annähernd identisch dem anfänglichen Korrosionspotenzial beim Aktivbeizen (s. Kap. 7.9). Somit wird bestätigt, dass beim Aktivbeizen das gemessene Potenzial nur aufgrund der Kryolithbildung zunimmt.

Aufgrund der anfänglichen hohen Aktivität der Metalloberfläche, wenn diese in Kontakt mit den Schwefelsäurelösungen kommt, wird das Metall in diesen Lösungen stark angegriffen. Das unbehandelte Titan wird in Schwefelsäure dagegen in den ersten achtzig Stunden minimal angegriffen [7], da das Metall zu Beginn bereits passiv ist.

Das Korrosionspotenzial nimmt nach dem starken Abfall bei der Aktivierung allmählich wieder zu, bis dieses einen stationären Wert erreicht. Die Steigung des Potenzials tritt nach der Theorie der Lokalelemente aufgrund der Passivierung der Titanoberfläche auf. Durch eine Titanauflösung wird die Bildung von Titanoxiden gefördert. Im stationären Wert wird ein

²¹ Die Titanproben wurden immer gleich in einer Lösung aus 16 g/l HF und 208 g/l HNO_3 , bei 20°C und unter Rühren (150 min^{-1}), während fünfzehn Minuten vorgeätzt und danach in der HSO-Lösung bei 50°C während zehn Minuten aktivgebeizt.

Gleichgewicht zwischen Oxidbildung und Oxidauflösung (welche in sauren Lösungen stattfindet) erreicht [7]. Als Folge dieses Gleichgewichtes sammeln sich wahrscheinlich Titanionen an der Metalloberfläche und deswegen erreicht die Reaktion der Titanauflösung vermutlich auch ein Gleichgewicht. Bei dem konstanten Potenzial, obwohl dieses nicht sehr positiv ist, wird das Metall kaum weiter angegriffen (das Metall ist passiv). In Abbildung 8.6 ist kein starker Unterschied des Verlaufs vom Korrosionspotenzial zwischen den verschiedenen konzentrierten Schwefelsäurelösungen bzgl. der Aktivierung bei 50°C zu erkennen. Je niedriger die Temperatur ist, desto deutlich langsamer steigt jedoch das Potenzial und desto langsamer wird also die Metalloberfläche passiviert. Bei niedrigen Temperaturen wird das Metall langsamer angegriffen (s. Kap. 8.1.2.3) und somit wird die Passivierung aus den oxidierten Titanionen limitiert.

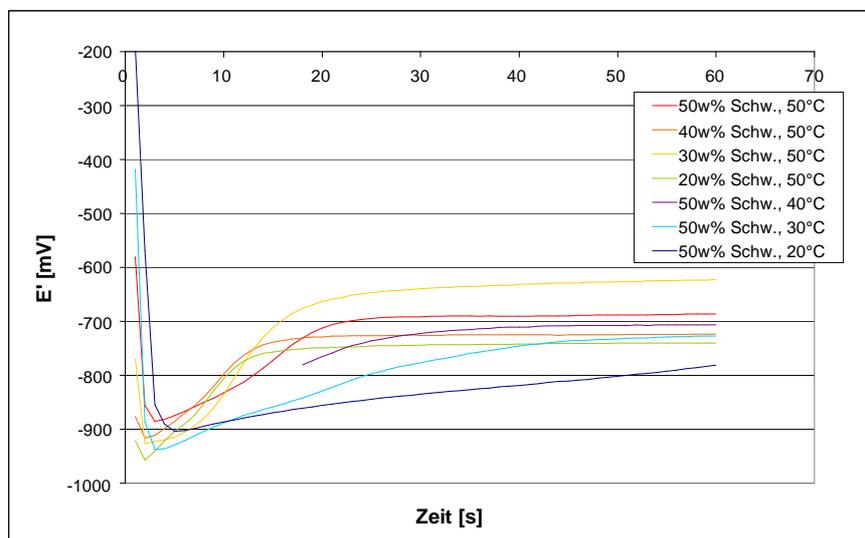


Abb. 8.6 Auflösungspotenzial des Titans in verschiedenen Schwefelsäurelösungen ohne Strömung, bei verschiedenen Temperaturen.

8.3 Beurteilung der Aktivierung (Einfluss auf die Haftfestigkeit)

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Aktivierung auf die durchs Aktivierungsverfahren erzielte Haftfestigkeit der metallischen Beschichtung diskutiert. Die Haftfestigkeit der Beschichtung wurde mit verschiedenen Lösungs-Systemen als Aktivierungslösungen untersucht. Außerdem wird in diesem Kapitel die Aktivierung von weiteren Titanlegierungen (Ti6242 und IMI834) diskutiert.

8.3.1 Aktivierung von Ti64 in sauren Lösungen

In Schwefelsäurelösungen löst sich das Kryolith gut auf. In diesen Lösungen kann die Titanoberfläche schnell von der Kristallschicht befreit werden (s. Kap. 8.1.1), um folglich eine metallische Beschichtung aufzutragen. Durch eine Aktivierung in diesen Lösungen nach einem optimalen Aktivbeizen (s. Kap. 7.7.4) wurden Haftfestigkeiten_R von 200-300 N/mm² erreicht (s. Abb. 8.7).

Die erzielten Haftfestigkeiten sind höher als die Haftfestigkeit, die mit der Cr⁶⁺-haltigen Titanaktivierung erreicht wird (Haftfestigkeit_R von 70-100 N/mm²). Das Ziel dieser Arbeit wurde also mit Erfüllung der im Kapitel 2.1 beschriebenen Voraussetzungen und mit deutlich besseren Ergebnissen als den minimalen geforderten Werten erlangt.

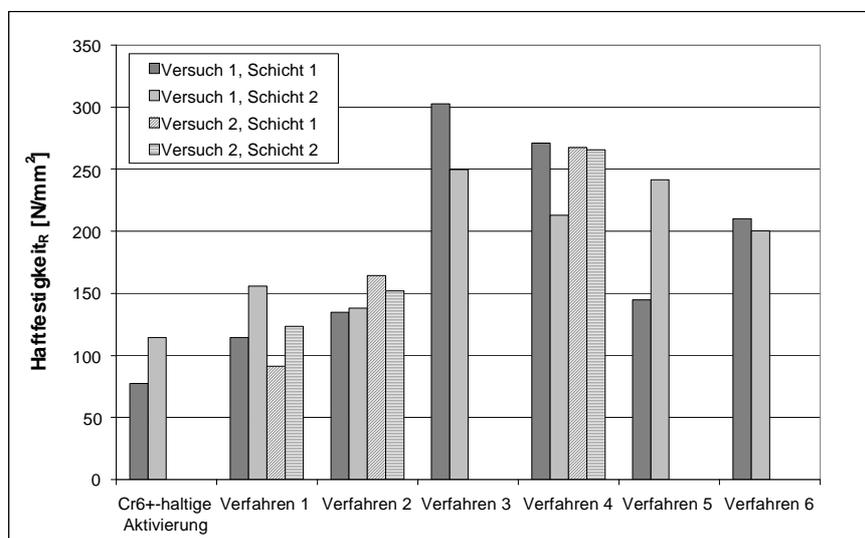


Abb. 8.7 Erzielte Haftfestigkeiten mit verschiedenen Aktivierungsverfahren, ermittelt durch den Ring-Scher-Test. (Im Anhang A47 kann man eine Korrelation zwischen den durch den Ring-Scher-Test und den durch den Abziehtest ermittelten Haftfestigkeiten finden).

Die in dieser Arbeit erzielte Haftfestigkeit ist immer noch niedriger als die Festigkeit der Legierung (620 N/mm² [51]) und der Beschichtung (Nickel-Sulfamat, mit 550 N/mm² [51]). Dieses untermauert die Schlussfolgerung, dass eine metallische Bindung zwischen dem Titanwerkstoff und der Schicht – wahrscheinlich aufgrund von Oxid-Zwischenschichten – nicht erreicht wurde (s. Kap. 3.3.1).

Das erreichte Korrosionspotenzial bei der Aktivierung in Schwefelsäurelösungen ist relativ stark negativ (ca. – 700 mV, umgerechnet in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode mit $E = 0$). Jedoch ist dieses noch höher als die berechneten Standardpotenziale des Titans (s. Tabelle 3.1 im Kap. 3.2.1). Das Korrosionspotenzial des Titans (auch der Titanlegierungen) muss theoretisch mindestens so stark negativ wie die Standardpotenziale (siehe Tabelle 3.1) sein [40] (s. Kap. 3.2.1). Wenn die Metalloberfläche jedoch mit Oxiden bedeckt ist, dann wird

das Potenzial edler. Demzufolge ist die Titanoberfläche wahrscheinlich nach der Aktivierung, obwohl bereits stark, jedoch noch nicht vollständig von Oxiden befreit.

Ferner ist das nach dem Aktivbeizen in Schwefelsäurelösungen erreichte Elektrodenpotenzial nicht negativer als das von Weigel [79] in Flusssäurelösungen und Flusssäure-Essigsäure-Gemischen erreichte Potenzial des Titans (ca. -850 mV, umgerechnet in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode mit $E = 0$) (s. Kap. 3.3.2.2). Behandlungen in Flusssäurelösungen ermöglichen jedoch keine nachfolgende gut haftende Beschichtung [60], wie im Kap. 3.3.2.2 bereits erwähnt. Mit anodischer Behandlung in Flusssäure-Essigsäure-Gemischen wurden Haftfestigkeiten auf Ti64 mit bis zu 130 N/mm² (Haftfestigkeit_R) erreicht [51], diese aber waren nicht reproduzierbar [52]. Jedoch werden durch das in dieser Arbeit definierte, optimale Aktivbeizen (s. Kap. 7.7.4) und durch die Aktivierung in saurer Lösung sehr hohe Haftfestigkeiten im Vergleich zu den in der Literatur berichteten, bis jetzt erzielten Haftfestigkeiten von galvanischen Beschichtungen auf Titanlegierungen erreicht. Da sich die Beschichtungstechnik in den genannten Verfahren nicht ändert und die Schicht und der Grundwerkstoff in vielen Verfahren der Literatur entsprechend den hier Angewendeten sind, muss die gute erreichte Haftfestigkeit auf Ti64 überwiegend mechanisch – durch eine hohe Oberflächenrauigkeit des Grundwerkstoffes – bedingt sein (s. Kap. 3.3.1).

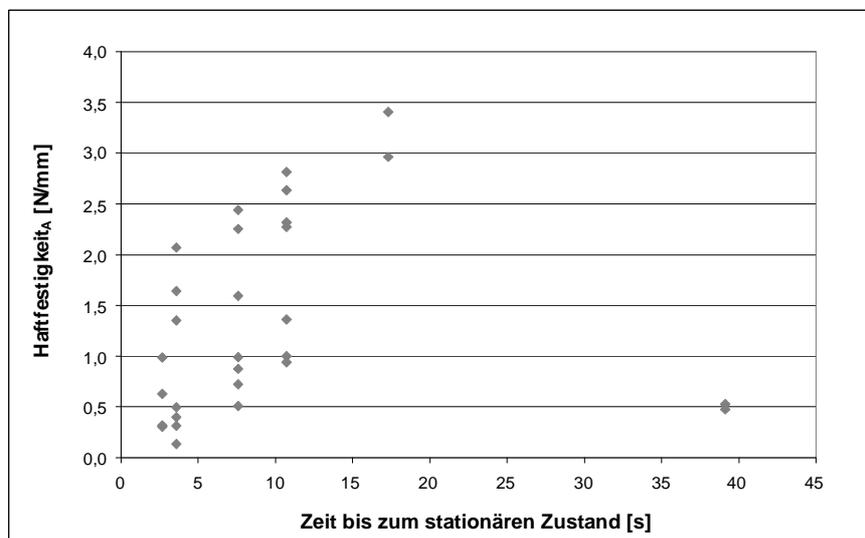
Nach der Auflösung der Kristalle ändert sich die Rauigkeit der aktivbeizten Titanoberfläche nicht deutlich (s. Anhang A48). Der bei der Aktivierung stattfindende Metallabtrag ist nicht hoch (s. Kap. 8.1.2) und tritt wahrscheinlich gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche auf. Obwohl die aluminiumhaltige α -Phase reaktiver als die β -Phase ist, kann es sein, dass sich bei der α -Phase in dem stark aktiven Zustand mehr Oxide bilden. Somit würde sich der Abtrag auf der gesamten Oberfläche ausgleichen.

Die beim Aktivbeizen erzeugte Rauigkeit ist folglich für die Erreichung der genannten Haftfestigkeit der Beschichtung entscheidend. In Abb. 7.16, Kap. 7.7.4 wurde die Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Rauigkeit dargestellt.

Außer des entscheidenden Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf die erzielte Haftfestigkeit hat der Grad der Auflösung der Titanoxidschicht (bzw. die chemische Aktivierung) ebenso eine Auswirkung auf diese Haftung. Bei zu stark oxidierten Titanoberflächen kann die Haftfestigkeit verschlechtert werden (s. Kap. 8.3.2). Zwischen dem Titan- und dem Schichtwerkstoff können weitere Bindungskräfte entstehen – anders wie bei metallischer Bindung –, welche die Haftung beeinflussen und wahrscheinlich durch Oxidschichten zerstört werden können.

In Schwefelsäurelösungen ist eine Abhängigkeit der Haftfestigkeit von dem Elektrodenpotenzial nicht zu beobachten (s. Anhang A49). Die Variation des Elektrodenpotenzials zwischen den verschiedenen Säurekonzentrationen und Temperaturen ist zu gering, um einen merklichen Einfluss auf die Haftfestigkeit zu bewirken. Eine leichte Abnahme der Haftfestigkeit ist in Schwefelsäurelösungen jedoch zu beobachten, wenn die Aktivierungszeit sich an dem stationären Zustand bzgl. des Elektrodenpotenzials annähert (s. Abb. 8.8). Diese Abnahme ist im niedrigen Zeitbereich von der Abbildung 8.8 trotz der starken Schwankungen der ermittelten Haftfestigkeitswerte zu sehen. Wenn der stationäre Zustand erreicht wird, sind die Vorgänge von Oxidbildung und Oxidauflösung im Gleichgewicht und Titanionen sammeln sich an der Titanoberfläche. Es ist anzunehmen, dass diese Titanionen eine Schicht bilden (vermutlich eine Schicht von Hydroxyl-Ionen des Titans [11]), welche die Haftfestigkeit der Beschichtung beeinträchtigt. Im oberen Zeitbereich wären weitere Messwerte nötig, um die Abnahme der Haftfestigkeit zu bestätigen. Die niedrige Haftfestigkeit bei ca. 40 s, Abbildung 8.8, kann bedingt dadurch sein, dass die Kristallschicht nicht vollständig aufgelöst wurde.

Die Werte in Abbildung 8.8 wurden bei einer mittleren Rauigkeit nach dem Aktivbeizen erzielt. Bei höheren Rauigkeiten könnte das Elektrodenpotenzial einen niedrigeren Einfluss auf die Haftfestigkeit ausüben.



Endauflösungszeit (benötigte Zeit um die Kristalle vollständig aufzulösen) (t_A) und der benötigten Zeit zur Erreichung des stationären Zustandes (t_S) befinden. Bei niedrigen konzentrierten Schwefelsäurelösungen lösen sich die Kristalle schneller auf, jedoch wird folglich der stationäre Zustand auch schneller erreicht. Bei 50°C beträgt die Zeit zwischen vollständiger Auflösung und stationärem Zustand (t_i) in Abhängigkeit der Lösungskonzentration zwischen ca. 6s und 11s (siehe Abb. 8.9). Die Aktivierungszeit muss daher bei 50°C bis auf 6s bzw. 11s genau sein. Dieses Zeitintervall ist für die Fertigung sehr gering. Bei niedrigeren Temperaturen lösen sich die Kristalle langsamer auf und das Metall wird ebenso langsamer angegriffen (s. Kap. 8.1.1.3 und 8.1.2.3). Jedoch wird der Metallangriff nicht nur aufgrund der Kristallauflösung, sondern auch aufgrund der Erniedrigung der Temperatur verlangsamt, so dass die Zeit zwischen vollständiger Auflösung und stationärem Zustand wächst (t_S steigt exponentiell mit Erniedrigung der Temperatur während t_A linear wächst). Eine Aktivierung bei niedrigeren Temperaturen ist daher im Sinne einer erfolgreichen und einfachen Ausführung des Verfahrens in der Fertigung von Vorteil. Die Aktivierung kann mit einer in der Luftfahrtindustrie oft angewendeten 40 W%-Schwefelsäurelösung bei 20°C erfolgreich durchgeführt werden. In diesem Fall sind die Aktivierungszeiten bzgl. eines Aktivbeizens mit der HSO-Lösung bei 50°C, für 10 Minuten: $t_A^{22} = 20$ s, $t_S = 90$ s und $t_i = 70$ s.

Es muss noch darauf hingewiesen werden, dass bei höheren erreichten flächenspezifischen Kristallgewichten beim Aktivbeizen längere Aktivierungszeiten nötig sind, um die Kristallschicht vollständig aufzulösen. Da der stationäre Zustand in diesem Fall erst nach ca. 150 s auftritt, kann die Aktivierungszeit erhöht werden. Mit einer Aktivierungszeit von ca. 20 bis 40 Sekunden in 40 W%-Schwefelsäure bei 20°C könnte die Haftfestigkeit verbessert werden und zwar reproduzierbar. Bei niedrigeren Zeiten wurden unter dem REM Kryolithreste auf der Titanoberfläche beobachtet (s. Anhang A50) und die Haftfestigkeit der Beschichtung wurde negativ beeinträchtigt (die qualitativ geprüfte Haftfestigkeit war deutlich geringer). Die durch eine ausreichende Aktivierung erzielten Haftfestigkeiten entsprechen den in Abbildung 8.7 dargestellten Werten des Ring-Scher-Versuchs.

Abschließend wurden in einer Flusssäure-Salpetersäure-Lösung vergleichbare Haftfestigkeiten wie mit den Schwefelsäurelösungen erreicht, obwohl mit dieser Lösung ein relativ hoher Wert des Potentials des Titans bei der Aktivierung ermittelt wurde (s. Anhang A52). Das Potenzial in Flusssäurelösungen ist bzgl. der Bildung von Oxiden nicht direkt mit dem Potenzial in fluoridfreien Säuren nach der Theorie der Lokalelementen vergleichbar

²² Diese Zeit wurde aus Kurven des Kristallgewichtes in Abhängigkeit der Zeit bestimmt, welche aus der Abhängigkeit der Kristallauflösung von der Temperatur in 50 W%-Schwefelsäure ermittelt wurden. Es wurde angenommen, dass die Abhängigkeit der Kristallauflösung von der Temperatur in 40 W%-Schwefelsäure analog der in 50 W%-Schwefelsäure ist.

(siehe die Diskussion im nächsten Kapitel), jedoch lässt dies darauf schließen, dass die Haftfestigkeit nicht stark von dem Wert des Elektrodenpotenzials bei der Aktivierung beeinflusst wird.

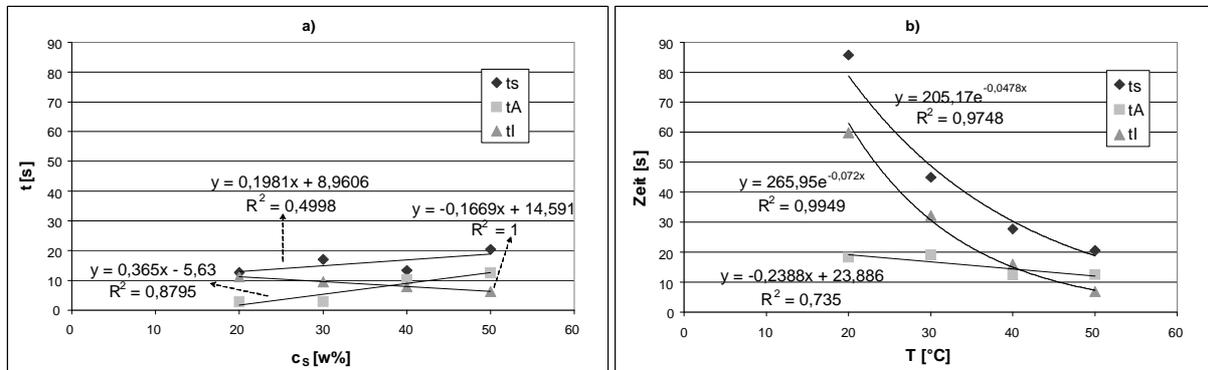


Abb. 8.9 Verfahrensbestimmende Zeiten, wenn das Titan mit der HSO-Lösung, zehn min, bei 50°C aktivbeizt wird: a) Bei einer Aktivierung bei 50°C, in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration, b) Bei einer Aktivierung in 50 W%-Schwefelsäure, in Abhängigkeit von der Temperatur.

Legende: t_A : Auflösungszeit der Kristallschicht. (Diese Zeiten wurden aus den experimentellen Kurven von verbleibenden Kryolithkristallen mit der Zeit bestimmt und es wurde angenommen, dass die Kristallschicht komplett aufgelöst ist, wenn 0,0005 g/dm² Kryolith auf der Metalloberfläche vorhanden sind). t_S : Zeit bis zur Erreichung des stationären Zustandes des Korrosionspotenzials (siehe Bestimmung von t_S in Anhang A51). t_I : Zeitintervall zwischen t_A und t_S .

8.3.2 Aktivierung von Ti6242 und IMI834 in sauren Lösungen

Das bei der Titanlegierung Ti64 erfolgreich entwickelte Aktivierungsverfahren (Verfahren 3 und 4 bzgl. Abb. 8.7) wurde an den Titanlegierungen Ti6242 und IMI834 untersucht. Die mit diesem Verfahren erreichten Haftfestigkeiten waren qualitativ viel niedriger im Vergleich zur Legierung Ti64.

Die untersuchten Legierungen sind wie Ti64 auch aluminiumhaltige Legierungen. Beim Aktivbeizen wird ebenso das Aluminium aus der Legierung herausgelöst und es bildet sich eine Kryolithschicht auf der Metalloberfläche (s. Anhang A53). Die erzeugten Metalloberflächen nach dem Aktivbeizen (mit aufgelöster Kristallschicht) und nach der Aktivierung wurden unter dem REM-Mikroskop untersucht. Beim Aktivbeizen wird wie bei Ti64 durch die Kristallisation eine große Rauigkeit der Metalloberfläche erzeugt. Jedoch wird diese Aufrauung nach der Behandlung in Schwefelsäure deutlich abgebaut (s. Abb. 8.10). Bei niedrigeren Aktivierungszeiten können noch Kryolithreste auf der Metalloberfläche bleiben, was die Haftfestigkeit der Beschichtung ebenso beeinträchtigt.

Die zwei Legierungen (Ti6242 und IMI834) bestehen neben Titan und Aluminium aus Zinn, Zirkonium und Molybdän, sowie anderen Spurenelementen. Das Zirkonium ist ein sehr reaktives Element; sein Standardpotenzial ($E^0 = -1,53$) ist negativer als das von Titan, wenn

dieses zu drei-wertigem Titanion oxidiert ($E^\circ = -1,21$). Das Standardpotenzial vom Zirkonium ist ebenso negativer als das vom Vanadium ($E^\circ = -1,18$), aus welchem die Titanlegierung Ti64 besteht. Das Zirkonium befindet sich in der Legierung sowohl in der α -Phase als auch in der β -Phase, da es löslich in beiden Phasen ist. Die β -Phase bei den zirkoniumhaltigen Legierungen ist also reaktiver als beim Ti64. Diese Phase, welche bei der aktivgebeizten Oberfläche die Metallerhebungen bildet, wird bei den hier diskutierten Legierungen stärker angeätzt. Die α -Phase wird bei diesen Legierungen wahrscheinlich analog der α -Phase beim Ti64 angeätzt, also in diesem Fall leichter als die β -Phase. Somit wird die Aufrauung der Metalloberfläche verringert.

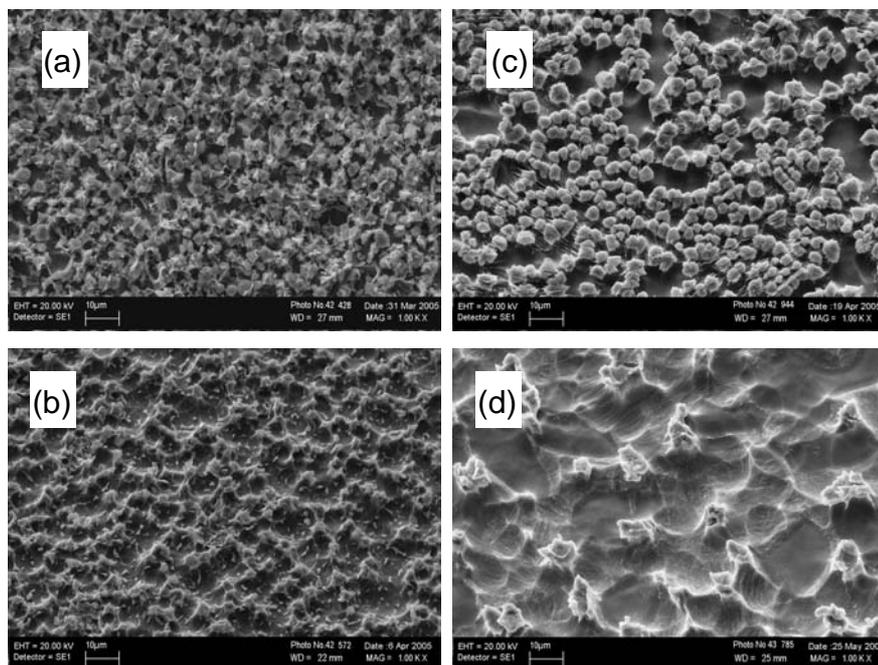


Abb. 8.10 REM-Aufnahmen von der Metalloberflächenaufrauung bei: a) aktivgebeizter Ti6242-Blechprobe (unter der Kryolithschicht); b) aktivgebeizter und danach in 40 W%-Schwefelsäure, bei 20°C aktivierter Ti6242-Blechprobe; c) aktivgebeizter IMI834-Probe (unter der Kryolithschicht); d) aktivgebeizter und danach in 40 W%-Schwefelsäure, bei 20°C aktivierter IMI834-Probe.

Das Elektrodenpotenzial von Ti6242 in 40 W%-Schwefelsäure bei 20°C ist ähnlich dem bei Ti64 (s. Anhang A54). Somit wird untermauert, dass die Rauigkeit des Grundwerkstoffes eine größere Rolle bei der Erreichung von hohen Haftfestigkeiten spielt.

Beschichtungsversuche dieser Legierungen wurden mit verschiedenen Aktivierungsparametern in stärker passivierenden Säuren durchgeführt. In passivierenden Säuren wird das Kryolith ebenso aufgelöst, jedoch wird hier die Legierung nicht so stark angegriffen und die Metallauflösung gleicht sich auf der gesamten Oberfläche aus. Bei einer stärkeren Bildung von Oxiden hängt die Auflösungsgeschwindigkeit weniger vom

Korrosionspotenzial des Metalls ab (siehe Diskussion im Kap. 6.3) und somit wird die gesamte Oberfläche gleichmäßiger angegriffen. Ziel der Untersuchungen war, das Kryolith bei gleich bleibender Metalloberflächenrauigkeit aufzulösen. Die aufgetragenen Beschichtungen wurden qualitativ getestet.

Durch Aktivierung unter Badbewegung in einer 40 W%-Salpetersäurelösung (oxidierende Lösung) wurden relativ gute Haftfestigkeiten der Nickel-Beschichtung erzielt, die höher als die mit der Cr^{6+} -haltigen Aktivierung bei Ti64 erzeugte Haftfestigkeit sind (siehe Abb. 8.11).

In dieser Lösung wird die Oberflächenrauigkeit dieser Legierungen, obwohl nicht so stark wie bei aktiviertem Ti64, deutlicher als bei der Aktivierung in Schwefelsäure- oder in Flusssäure-Salpetersäure-Lösungen. Das Elektrodenpotenzial ist jedoch in dieser Lösung viel höher als in Schwefelsäure. Die Haftfestigkeit wird dank der Oberflächenrauigkeit verbessert (s. Anhang A55). Die dabei erzielte Haftung ist trotzdem immer noch niedriger als die Haftfestigkeit, die beim Ti64 erreicht wurde. Dies kann auf die immer noch leichtere Aufrauung im Vergleich zu Ti64 zurückgeführt werden. Ein höheres Elektrodenpotenzial bei der Aktivierung könnte die Haftung der Beschichtung leicht beeinflussen (s. Anhang A54). Durch eine Aktivierung der Legierung Ti64 in Salpetersäure wird eine sehr hohe Haftfestigkeit erreicht, qualitativ vergleichbar mit der erzielten durch die Aktivierung in Schwefelsäure. Der geringere Einfluss des Potenzials auf die Haftfestigkeit könnte jedoch bei einer schlechteren mechanischen Haftung bedeutender werden.

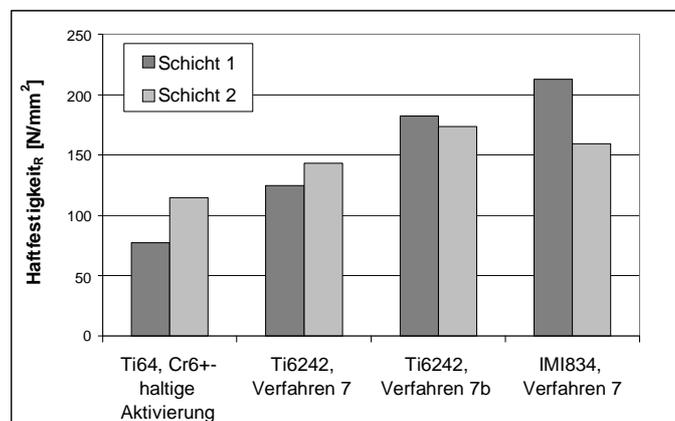


Abb. 8.11 Erzielte Haftfestigkeiten – ermittelt durch den Ring-Scher-Test – bei den Legierungen Ti6242 und IMI834, im Vergleich zu der erzielten Haftfestigkeit mit dem Cr^{6+} -haltigen Aktivierungsverfahren bei Ti64.

Durch Aktivierung in einer 74 W%-Essigsäurelösung bei 50°C und unter Rühren wurden keine praxismgerechten und damit umsetzbaren Ergebnisse erhalten. Die Kryolithkristalle lösen sich durch die genannte Aktivierung sehr langsam auf und bevor diese komplett aufgelöst werden können, oxidiert bzw. passiviert die Titanoberfläche sehr stark. Die Metalloberfläche wird bräunlich. In einer konzentrierten, schwachen Säure (wie Essigsäure)

wird die Oxidbildung gefördert. Auf dem so oxidierten Grundwerkstoff entsteht keine merkliche Haftung der metallischen Beschichtung, obwohl eine gewisse Oberflächenrauigkeit des Grundwerkstoffes vorhanden ist (mit der diskutierten Lösung wurde eine ähnliche Oberflächenrauigkeit wie mit Salpetersäure erhalten; s. Anhang A55).

Das Korrosionspotenzial des Titans in der Essigsäurelösung bei 20°C ist nach 30 s nicht positiver als in Salpeter-/Flusssäurelösungen (s. Anhang A52 und A54). Das Potenzial des Titans in verschiedenen Lösungen ist jedoch bezüglich des Oxidationsgrades des Metalls nicht immer vergleichbar. Das Standardpotenzial des Titans in fluoridhaltigen Lösungen ist negativer als in fluoridfreien Lösungen (s. Kap. 3.2.2.2). In Salpetersäurelösungen werden wahrscheinlich durch die oxidierende Wirkung mehr Titanionen an der Oberfläche konzentriert, welche das Standardpotenzial des Metalls erhöhen. Außerdem wird in Flusssäure- und Salpetersäurelösungen die Veredelung des Potenzials durch die Bildung von Oxiden wahrscheinlich nach der Theorie der Lokalelementen (siehe Kap. 3.2.2.3) stärker, da der Lokalstrom, der durch die Oxidporen fließt, stärker ist. Flusssäure und Salpetersäure fördern die Titanauflösung (Reaktionen (3-15) bzw. (6-3)).

Zusammenfassend wurde durch die Untersuchung der Aktivierung der Titanlegierungen Ti6242 und IM1834 festgestellt, dass die durch das entwickelte Verfahren erzielte Haftfestigkeit der galvanischen Beschichtung auf den Titanwerkstoffen hauptsächlich mechanisch, durch eine große Rauigkeit, bedingt ist. Eine ausreichende Rauigkeit bei den diskutierten Legierungen wurde mit einer Aktivierung in einer Salpetersäurelösung erzielt. Durch eine Oxidation des Metalls kann diese Haftfestigkeit verschlechtert werden. Dieser Effekt ist möglicherweise bei niedrigeren Rauigkeiten bedeutender. Eine bestimmte Abhängigkeit der Haftfestigkeit von dem Korrosionspotenzial des Metalls in verschiedenen Aktivierungslösungen kann jedoch mit den durchgeführten Messungen und aufgrund der fehlenden Korrelation zwischen Potenzial und Oxidbildung nicht festgestellt werden.

8.3.3 Aktivierung „in-situ“ im Beschichtungsbad

Aktivierungsversuche wurden in sauren Nickelelektrolytlösungen durchgeführt, in denen die elektrochemische Beschichtung anschließend durchgeführt wurde. Somit sollte die Passivierung des Titans vermieden werden, die beim Übergang von der Aktivierungslösung zum Beschichtungsbad und in der Zwischenspülung in Wasser stattfinden kann.

Bei Ti64 wurden gute Haftfestigkeiten der Beschichtung (qualitativ vergleichbar zu den Haftfestigkeiten aus den Verfahren 3 bis 6 (s. Abb. 8.7)) in einem NiSO_4 -Bad mit einem pH-Wert von ca. 1,7 bei 50°C erreicht, wenn die elektrochemische Nickelabscheidung nach wenigen Sekunden, also nach Auflösung der Kryolithkristalle, initiiert wurde. Das ermittelte

Korrosionspotenzial von Ti64 im genannten Elektrolyt bei 20°C ist ähnlich dem Potenzial in 40 W%-Schwefelsäure bei 20°C (s. Anhang A56).

Ein analoger Versuch wurde mit der Titanlegierung Ti6242 durchgeführt. In diesem Falle wurde wie im Fall einer Aktivierung dieser Legierung in Schwefelsäure keine merkliche Haftung erreicht. Somit wurde festgestellt, dass die Passivierung bereits bei der Aktivierung im Aktivierungsverfahren stattfindet (die mögliche Passivierung beim Übergang von der Aktivierungslösung zum Beschichtungsbad übt keinen entscheidenden Einfluss auf die erzielte Haftfestigkeit aus). Eine hohe Haftfestigkeit konnte also bis jetzt nur durch Erzeugung einer starken Oberflächenrauigkeit erreicht werden.

Trotzdem kann vermutlich eine bestimmte, obwohl geringe Verbesserung der Haftfestigkeit durch die Aktivierung „in-situ“ erzielt werden (bei einem Beschichtungsversuch, der nach der o.g. Aktivierung „in-situ“ durchgeführt wurde, wurde eine Haftfestigkeit_R der Schicht von 319 N/mm² ermittelt).

Trotz des erreichten relativ stark negativen Korrosionspotenzials des Titans in der genannten Nিকেlelektrolyt-Aktivierungslösung wird gemäß den erhaltenen Ergebnissen keine metallische Bindung zwischen Schicht und Grundwerkstoff erreicht. Dies lässt darauf schließen, dass das Titan in diesem theoretisch stark aktiven Zustand immer noch mit Schutzschichten bedeckt ist, welche die genannte Bindung verhindern. Diese Aussage wird durch die in der Literatur berichteten Aktivierungsverfahren unterstützt, wie im Kap. 8.3.1 bereits diskutiert: nach Ätzverfahren in Flusssäurelösungen, in denen sehr negative Korrosionspotenziale des Titans erreicht werden, kann ebenso keine metallische Bindung erreicht werden und die Beschichtung haftet nicht [60]. Verschiedene Aktivierungsverfahren, die „in-situ“ in Beschichtungsbädern – auch fluoridhaltigen, sauren Bädern – durchgeführt wurden, führten ebenso zu nicht hinreichende Haftfestigkeiten der aufgetragenen Beschichtungen [51] (s. Anhang A2 und A3).

In den durch die Aktivierungsverfahren erreichten Aktivzuständen der Titanoberfläche müssen also noch zusätzliche dünne Oxidschichten vorhanden sein, die eine metallische Bindung zwischen dem Titan und der Beschichtung verhindern. Aktivere Zustände, die diese Bindung ermöglichen, wurden noch nicht erreicht. Untersuchungen der anodischen Polarisation unterstützen die Annahme, dass auch im Aktivzustand die Grenzfläche von einer Oxidschicht bedeckt ist [25-28]. Ein anderer Ansatz geht von der Annahme aus, dass im Aktivzustand die Titanoberfläche mit einer Monoschicht von Hydroxyl-Ionen des Titans mit unterschiedlicher Wertigkeit belegt ist [11]. Dies würde eine Erklärung für die schlechte Haftfestigkeit von Beschichtungen auf Titan sein, die unmittelbar nach der Aktivierung – auch „in-situ“ in Beschichtungsbädern – erhalten werden.

9 UMSETZUNG IN DER FERTIGUNG

Chemische Behandlungen sowie elektrochemische Beschichtungen können bestimmte mechanische Eigenschaften der Werkstoffe beeinflussen. Bevor das entwickelte Aktivierungsverfahren in der Fertigung der Triebwerksindustrie umgesetzt werden konnte, mussten die durch das Verfahren beeinflussbaren Eigenschaften des Titans geprüft werden. Einerseits kann sich eine Wasserstoffaufnahme bei chemischen und elektrochemischen Behandlungen, die eine Wasserstoffentwicklung verursachen, auf die Zähigkeit des Titans auswirken [46]. Andererseits können galvanische Beschichtungen eine Abnahme der Dauerschwingfestigkeit der Grundwerkstoffe verursachen.

Für den Einsatz eines Verfahrens in der Fertigung ist es ebenso wesentlich, die Randbedingungen zu definieren, bei denen das Verfahren mit akzeptablen Ergebnissen (minimal akzeptable Haftfestigkeit) durchgeführt werden kann.

In diesem Kapitel wird die Eignung des entwickelten Titanaktivierungsverfahrens in der Fertigung der Triebwerksindustrie untersucht und diskutiert. Da bis jetzt ausschließlich Ti64-Triebwerksbauteile beschichtet werden sollen, wurden die entsprechenden Untersuchungen für diese Legierung durchgeführt.

9.1 Wasserstoffaufnahme des Titans

Die maximal zulässigen Wasserstoffgehalte in den Titanlegierungen sind – mit dem Ziel eine Werkstoffversprödung zu vermeiden – in den entsprechenden Werkstoffnormen der Luftfahrtindustrie AMS (Aerospace Material Specification) (z.B. [123], [124]) festgelegt.

Atomarer Wasserstoff kann aus der Reaktion (3-12) bzgl. der Titanauflösung beim Aktivierungsverfahren vom Titanwerkstoff adsorbiert werden. Der Wasserstoff diffundiert dann in den Grundwerkstoff hinein. Der Wasserstoffgehalt des Titans nach der elektrochemischen Beschichtung mit dem entwickelten Aktivierungsverfahren sowie nach jedem, der einzelnen Aktivierungsschritte, wurde durch Heißextraktion (s. Kap. 4.9) ermittelt.

Beim Vorätzen findet keine Wasserstoffaufnahme statt. Der gemessene Wasserstoffgehalt nach verschiedenen Vorätzverfahren in Salpetersäure-/Flusssäurelösungen mit Gehaltsverhältnissen in Gewicht zwischen 7 und 14 ist nach 15 Minuten immer annähernd identisch, jedoch ein geringfügig niedriger als der gemessene Wasserstoffgehalt der Titanproben im unbehandelten Zustand (s. Anhang A57). Der sich bereits in den Titanproben befindende Wasserstoff, welcher sich wahrscheinlich auf der Metalloberfläche aufgrund der Metallbearbeitung konzentriert, könnte wahrscheinlich durch die chemische Behandlung

weggeätzt werden. Eine weitere Wasserstoffaufnahme in der untersuchten Behandlungszeit wurde durch die Verminderung der Wasserstoffentwicklung beim Ätzen verhindert. Die Wasserstoffentwicklung wurde durch die Salpetersäure vermindert, weil die Nitrationen anstatt der Wasserstoffionen reduziert werden (s. Kap. 3.2.2.1). Die Wirkung der Salpetersäure wird durch die Ergebnisse im Anhang A57 untermauert. Als Vergleich wurde der Wasserstoffgehalt einer Probe ermittelt, die für fünf Minuten in 40 W%-HF behandelt wurde. Diese Probe wies nach der Behandlung einen Wasserstoffgehalt von 60 ppm auf (unbehandelte Proben enthielten nur ca. 14 ppm Wasserstoff). In den Salpeter-/Flusssäurelösungen steigt der Wasserstoffgehalt bei 50°C ebenso nicht an, obwohl dieser Gehalt, aufgrund des stärkeren Ätzens, geringfügig höher als bei 20°C wird. Bei geätzten Scheibeproben mit bimodalen Gefüge stieg der Wasserstoffgehalt, jedoch minimal (um ca. 3 ppm). Die Wasserstoffaufnahme scheint bei diesem Gefüge leicht ausgeprägter zu sein.

Beim Aktivbeizen wurden in zwei verschiedenen Aktivbeizlösungen bei 50°C in den ersten zehn Minuten, in denen das Metall am meisten angegriffen wird, ca. 10 ppm Wasserstoff im Metall aufgenommen (s. Anhang A57). In der weiteren Aktivierungszeit ist die Wasserstoffaufnahme viel niedriger (s. Anhang A57), da die anzugreifende Titanoberfläche durch das Wachstum der Kristallschicht immer geringer wird. Die gesamte Wasserstoffzunahme durch das untersuchte Vorätzen und das untersuchte Aktivbeizen aus dem unbehandelten Zustand liegt bei ca. 7 ppm. Die Messungen der Wasserstoffaufnahme nach dem Aktivbeizen wurden nach Auflösung der Kryolithschicht im warmen Wasser durchgeführt.

Bei der Aktivierung wird kaum Wasserstoff aufgenommen, obwohl eine starke Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die kurze Aktivierungszeit verhindert eine hohe Wasserstoffaufnahme. Außerdem rekombiniert das Wasserstoffatom aus der Titananauflösung bei dem starken Metallangriff schnell zu Wasserstoffgasmolekül (s. Gl. (3-12)), so dass der atomare Wasserstoff, nicht mehr vom Titanwerkstoff adsorbiert werden kann. Das Titan wird am meisten in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung bei 50°C angegriffen und nimmt nach 30 s ca. 5 ppm Wasserstoff auf (s. Anhang A57). Der Metallangriff wird dann immer niedriger aufgrund der Passivierung und die Wasserstoffaufnahme steigt vermutlich nicht weiter an. Bei 20°C findet nach 30 s keine Wasserstoffaufnahme statt. Der Wasserstoffgehalt wird bei dieser Temperatur wie im Falle des Vorätzens reduziert. Bei einer niedrigeren Temperatur werden die Kryolithkristalle langsamer aufgelöst, so dass das Metall eine kürzere Zeit lang bei gleicher Behandlungszeit in Kontakt mit der Lösung bleibt. Bei 20°C wird außerdem das Metall langsamer angegriffen. Bei dem gesamten Aktivierungsverfahren werden bei einer Aktivierung von 30 s in 50 W%-Schwefelsäure bei 20°C nur ca. 1 ppm Wasserstoff aufgenommen. Bei Scheibeproben mit bimodalem Gefüge

ist die gesamte Wasserstoffaufnahme ca. 1-2 ppm höher, als bei Blechen mit globularem Gefüge.

Letztlich findet bei der Beschichtung des aktivierten Titans die maximale Wasserstoffaufnahme des gesamten Verfahrens statt. Bei der Beschichtung einer Probe im Nickelsulfamat-Bad wurden 18 ppm Wasserstoff aufgenommen. Bei der Beschichtung ist das Titan hoch aktiv und bei der Wasserstoffentwicklung, die neben der Nickelabscheidung stattfindet, kann Wasserstoff leicht aufgenommen werden.

Die gesamte Wasserstoffaufnahme bei der Beschichtung von Ti64 kann von ca. 19 ppm (bei einer Aktivierung von 30 s in 50 W%-Schwefelsäure bei 20°C) bis ca. 30 ppm (bei einer Aktivierung von 10 s in 50 W%-Schwefelsäure bei 50°C) betragen. Die Wasserstoffaufnahme der Legierung Ti6242 ist analog der Wasserstoffaufnahme bzgl. Ti64.

Ein Wasserstoffgehalt von 20 bis 30 ppm ist im Vergleich zur zugelassenen Obergrenze von 150 ppm bei Ti64 und Ti6242 ([123] und [124]) sehr niedrig und bringt kein Gefahr bzgl. einer Werkstoffversprödung mit sich. Die Titanwerkstoffe können jedoch vor dem Galvanisieren bereits Wasserstoff beinhalten, welcher ebenso berücksichtigt werden muss.

In der Triebwerksindustrie können Titanwerkstoffe mit einem Wasserstoffgehalt, der einen Wert bis zu der zugelassenen Obergrenze betragen kann, angeliefert werden. Durch die elektrochemische Beschichtung könnte folglich die zugelassene maximale Wasserstoffkonzentration in Titanwerkstoffen bis zu 30 ppm überschritten werden.

Eine Werkstoffversprödung findet jedoch nicht unmittelbar ab der maximal zulässigen Wasserstoffkonzentration statt. Die zugelassene Obergrenze könnte um 50 ppm erhöht werden. Dafür sind Festigkeitsuntersuchungen von jeder Titanlegierung mit einer Wasserstoffkonzentration, die 50 ppm über der jeweilig zugelassenen Obergrenze betragen soll, notwendig.

9.2 Dauerschwingfestigkeit

Die Dauerschwingfestigkeit ist im Allgemeinen die Grenzbeanspruchung, bei der ein Werkstoff eine bestimmte Schwingbelastung gerade noch aushalten kann, ohne zu brechen [115]. Die galvanischen Beschichtungen können die Dauerschwingfestigkeit eines Werkstoffes herabsetzen. Galvanische Nickelschichten von 100 µm auf Ti64, die nach der Cr⁶⁺-haltigen Titanaktivierung aufgebracht werden, verursachen eine Abnahme der Schwingfestigkeit von 300 N/mm² [115].

Der Abfall der Schwingfestigkeit eines galvanisierten Bauteils wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, wie Festigkeit des Werkstoffes, Eigenspannung der aufgetragenen Schicht, Schichtdicke, E-Modul der Beschichtung und des Werkstoffes, Rissempfindlichkeit oder Härte der Schicht [115].

Verbessert werden kann die Dauerschwingfestigkeit durch ein Verfestigungsstrahlen der Grundwerkstoffoberfläche. Beim Verfestigungsstrahlen werden Druckeigenstressungen in der Oberfläche erzeugt, die das Schwingfestigkeitsverhalten verbessern [115].

Die Änderung des Titanaktivierungsverfahrens, was eine Änderung des Übergangprofils zwischen Schicht und Grundwerkstoff durch ein unterschiedliches Ätzen sowie eine Verbesserung der Haftfestigkeit der Beschichtung mit sich bringt, könnte die Dauerschwingfestigkeit beeinflussen.

Die Schwingfestigkeit vom beschichteten Ti64 mit dem neu entwickelten Aktivierungsverfahren wurde ermittelt und mit der Schwingfestigkeit nach der Cr⁶⁺-haltigen Aktivierung verglichen. Ziel der Untersuchungen war, das Potenzial des Einsatzes der neuen Aktivierung für die Beschichtung von rotierenden Bauteilen, im Vergleich zur Cr⁶⁺-haltigen Aktivierung, zu evaluieren. Die Schwingfestigkeit wurde durch einen Niedriglastwechselermüdungstest (LCF-Versuch) untersucht (s. Kap. 4.11).

Es wurden fünf mit Nickel beschichtete Proben evaluiert, die mit dem neu entwickelten Verfahren aktiviert wurden. Außerdem wurde eine mit der Cr⁶⁺-haltigen Aktivierung behandelte Probe geprüft, um die Herabsetzung der Schwingfestigkeit unter den gleichen Prüfbedingungen zwischen den Beschichtungen, die nach den zwei verschiedenen Aktivierungsverfahren aufgebracht werden, zu vergleichen.

Alle untersuchten Proben (bei einer Oberspannung von 800 MPa) sind bei einer vergleichbaren Schwingzahl gebrochen (s. Abb. 9.1). Diese Schwingzahl ist, wie zu erwarten war, viel niedriger als bei Ti64 ohne Beschichtung. Die mit der Cr⁶⁺-haltigen Aktivierung behandelte Probe hat länger als die anderen Proben gehalten. Jedoch liegen die ermittelten Werte bei allen untersuchten Proben in einem üblichen Streubereich der Ergebnisse einer solchen Prüfung. Die höhere ermittelte Bruchschwingzahl bei der Cr⁶⁺-haltigen Aktivierung kann bei nur einem Versuch nicht bestätigt werden. Eine höhere Schwingfestigkeit bei dieser Aktivierung wäre aber durch die niedrigere Haftfestigkeit der Beschichtung, die mit der diskutierten Aktivierung erzielt wird, erklärbar. Wenn die Schicht bei einer schlechteren Haftung abreißt, dann kann sich die Schicht leichter vom Grundwerkstoff abspalten, bevor sich der Riss im Grundwerkstoff fortsetzt. Andererseits kann ein unterschiedliches Ätzprofil der Oberfläche die Übertragung von Rissen in den Werkstoff beeinflussen. Jedoch scheint der Einfluss der Variation der Aktivierung nicht stark zu sein. Die ermittelten Werte bzgl. der Schwingfestigkeit liegen in der gleichen Größenordnung.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde bewiesen, dass durch das neue Aktivierungsverfahren die mechanischen Eigenschaften der Ti64-Legierung nicht

wesentlich anders als durch das Cr^{6+} -haltige Verfahren beeinflusst werden. Die Einsatzfähigkeit der Beschichtung bzgl. der LCF-Festigkeit wird mit dem neuen Aktivierungsverfahren nur gering beeinflusst.

Weitere Untersuchungen mit Abnahmebedingungen sind bei jeder Titanlegierung zusätzlich nötig, um das Verfahren für die Beschichtung von Titantriebwerksbauteilen zulassen zu können.

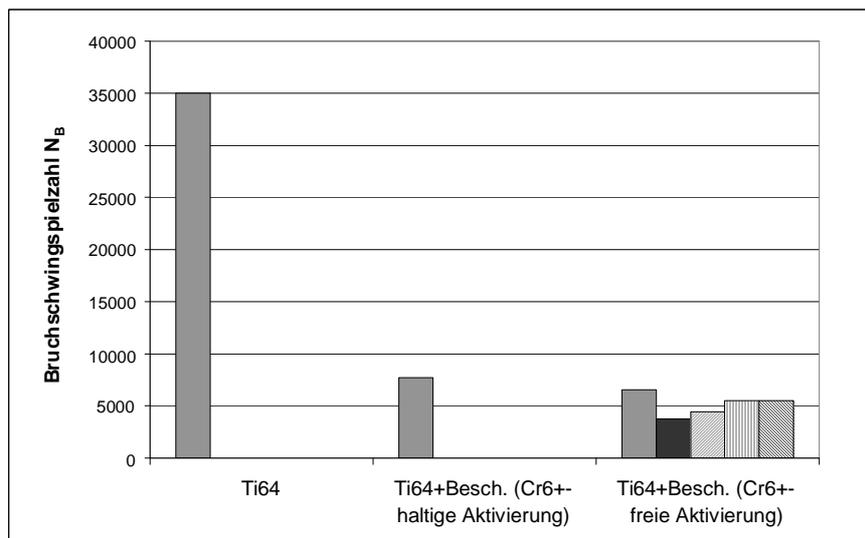


Abb. 9.1 Schwingfestigkeit der Legierung Ti64 beschichtet und unbeschichtet. Die Versuchsparameter sind im Kap. 4.11 beschrieben. Der Wert bzgl. des Titanwerkstoffes ohne Beschichtung wurde aus internen Werkstoffdaten eines Unternehmens des Triebwerksbaus übernommen [140].

9.3 Randbedingungen

Das entwickelte Titanaktivierungsverfahren wurde mit unterschiedlichen Variationen der Prozessparameter (z.B. T, pH, Behandlungszeit) bzgl. der erzielten Haftfestigkeit untersucht, da sich in der Fertigung Parameterschwankungen ergeben können.

Die erzielte Haftfestigkeit wird bei der Durchführung des Verfahrens bei nicht optimalen Bedingungen verschlechtert (s. Anhang A58). Die Randbedingungen bzw. Parameterintervalle, bei denen die Haftfestigkeit auf Ti64 akzeptabel ist, (d.h., diese ist mindestens identisch als die mit der Cr^{6+} -haltigen Aktivierung erreichte Haftfestigkeit) wurden definiert (s. Tabelle 9.1). In der Fertigung müssen diese Randbedingungen bei der Durchführung des Verfahrens eingehalten werden. Bei den Titanlegierungen Ti6242 und IMI834 sollten die Prozessbedingungen näher am Optimum eingestellt sein, da die Haftfestigkeit bei diesen Legierungen niedriger ist (s. Anhang A58).

Die Randbedingungen des Aktivbeizens und der Aktivierung aus Tabelle 9.1 entsprechen optimalen Lösungen, die in Kapitel 7.7.4 und 8.3.1 diskutiert wurden.

Vor dem Ätzen wird in der Fertigung immer der Metallabtrag, der mit der Ätzlösung erreicht wird, bestimmt. Deshalb wird als Randbedingung der minimal erforderliche Metallabtrag definiert, welcher mit der angewendeten Lösung beim Vorätzen erreicht werden soll. Zwölf Mikrometer Metall werden nach ca. zwei Minuten Behandlungszeit in der ausgewählten Vorätzlösung (ca. 45 g/l Flusssäure und ca. 300 g/l Salpetersäure, s. Kap. 6.6) bei 20°C und unter 150 min^{-1} erreicht. In der Fertigung wird eine analoge Bewegung der Lösung mit Lufteinblasung durchgeführt.

Aktivierungsschritt	Parameter	min. Wert	max. Wert
Vorätzen	Metallabtrag	ca. 12 μm	
Aktivbeizen	pH	1,5	1,9
	T [°C]	45	53
	Zeit [min]	20	25
Aktivierung	T [°C]	15	25
	Zeit [s]	25	90

Tabelle 9.1 Randbedingungen des entwickelten Aktivierungsverfahrens für Ti64.

Weiterhin wurden zwei Proben mit Simulation der Überführungszeiten zwischen den Behandlungslösungen in der Fertigung beschichtet. Diese Proben wurden 2 bzw. 4 Minuten nach der Aktivierung ins Beschichtungsbad überführt. Die Haftfestigkeit lag im ermittelten Bereich für Haftfestigkeiten von Beschichtungen, die unmittelbar nach der Aktivierung aufgebracht wurden (s. Anhang A59). D.h., dass die Passivierung, die nach dem Aktivierungsschritt auftreten kann, keinen großen Einfluss auf die durch das Aktivierungsverfahren erzielte Haftung ausübt. Somit wird eine einfache Durchführung des Verfahrens in der Fertigung ermöglicht.

9.4 Umsetzung in der Fertigung (Erprobung)

Zunächst muss darauf hingewiesen werden, dass die Triebwerksbauteile aus Titan über ein bimodales Gefüge verfügen. Die meisten, der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, wurden mit Blechproben aus globularem Gefüge durchgeführt. Jedoch sind die Haftfestigkeitsmessungen nach dem Ring-Scher-Test an Rundproben mit bimodalem Gefüge durchgeführt worden.

Die Eignung des Verfahrens für die Fertigung von Triebwerksbauteilen wurde in der Galvanik eines Triebwerksunternehmens geprüft (s. Bilder im Anhang A60). Es wurde ein Ausschussbauteil aus Ti64 (Lagerring vom Hochdruckverdichter, Stufe 3) beschichtet, welches üblicherweise bei der Instandsetzung, um das erforderliche Maß zu erreichen, im Nickelsulfamat-Bad beschichtet werden soll. Die aufgetragene Nickelschicht hat der nachfolgenden Beanspruchung des Schleifens standgehalten.

10 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Mit dem Hauptziel der Verbesserung von Arbeitssicherheit und Umweltschutz wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neues, Cr^{6+} -freies Titanaktivierungsverfahren für die Vorbehandlung von Titanbauteilen bei der elektrochemischen Beschichtung entwickelt und bis zur Produktionsreife optimiert.

Nach einer umfangreichen Recherche über den Stand der Technik (s. Kap. 3.3.2.2) wurde eine Lösung ausgewählt (s. Kap. 3.3.2.3), mit welcher das zu optimierende Verfahren – unter Betrachtung der im Kapitel 2.1 formulierten Anforderungen – definiert wurde (s. Kap. 5.2 sowie Abb. 2.1). Mit dem Ziel, eine gute Haftfestigkeit der elektrochemisch aufgetragenen Beschichtungen auf Titanwerkstoffen durch die Titanaktivierung zu ermöglichen, wurde das Verfahren untersucht und optimiert. Dabei wurden die in den einzelnen Schritten des Verfahrens auftretenden chemischen und elektrochemischen Reaktionen sowie ihre Auswirkungen auf die Struktur und chemische Zusammensetzung der Metalloberfläche analysiert. Abschließend wurden die einzelnen Schritte durch Korrelationen zwischen den erreichten Oberflächenzuständen und den Haftfestigkeiten der Beschichtung optimiert.

Die bei den einzelnen Aktivierungsstufen mit der Titanlegierung Ti-6Al-4V (Ti64) (bis jetzt die gebräuchlichste Titanlegierung im Triebwerksbau) durchgeführten Arbeiten, sowie die dabei erzielten Ergebnisse und gewonnenen Kenntnisse sind im Folgenden dargestellt:

Vorätzen:

Durch Vorversuche wurde die Notwendigkeit eines Ätzens vor dem Aktivbeizen (nächster Aktivierungsschritt) festgestellt (s. Kap. 5.1). Es wurde gezeigt, dass, damit die beim Aktivbeizen sich bildende Kristallschicht gleichmäßig wächst, die auf den mechanisch bearbeiteten Titanoberflächen entstehenden Unregelmäßigkeiten vorher weggeätzt werden müssen (Triebwerksbauteile werden vor den Beschichtungsprozessen mechanisch bearbeitet und gereinigt).

Das Ätzen von Ti64 wurde in Flusssäure-Salpetersäure-Lösungen verschiedener Konzentrationen mit geschliffenen Proben analysiert. Durch die Fluoridionen wird die Passivierung des Titans vermieden (s. Kap. 3.2.2.2) und durch die Salpetersäure wird eine Wasserstoffaufnahme vom Werkstoff verhindert (s. Kap. 3.2.2.1). Dabei wurde die Abtragskinetik untersucht und diese durch ein integrales Kinetikmodell definiert. Mit diesem Modell wurden alle Einflüsse der Säuren auf die Nettoreaktion bzgl. des Metallabtrages zusammengefasst. Die ermittelten Reaktionsordnungen hängen von der Konzentration der Säuren ab, da beim Ätzen verschiedene Reaktionen auftreten, die sich gegenseitig beeinflussen. Durch die Untersuchungen der Kinetik wurde festgestellt, dass ab einer bestimmten Salpetersäurekonzentration die Abtragungsgeschwindigkeit durch eine geförderte

Passivierung stark herabgesetzt wird. Mittels Korrosionspotenzialmessungen konnte bestätigt werden, dass bei hohen Salpetersäurekonzentrationen die Titanoberfläche viel stärker durch Oxide bedeckt ist (diese ist stärker passiviert). In diesem Konzentrationsbereich ist das Korrosionspotenzial bedeutend höher. Andererseits wurde eine Zunahme der Abtragungsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Flusssäurekonzentration festgestellt.

Durch metallographische Untersuchungen (REM-Aufnahmen) der Probenoberfläche wurde optisch der notwendige Abtrag festgelegt, um eine gleichmäßige Oberflächenstruktur zu erzielen. Dieser liegt bei geschliffenen Bauteilen zwischen 12 und 20 μm , je nach Zusammensetzung der Ätzlösung. Je höher die Flusssäurekonzentration ist, desto schneller werden Oberflächenungleichmäßigkeiten eingeebnet, da die Metallauflösung stärker vom Korrosionspotenzial der Metalloberfläche abhängt.

Weiterhin wurde die durch die verschiedenen Lösungszusammensetzungen erzielte Rauigkeit der Titanoberfläche untersucht. Je niedriger die Salpetersäurekonzentration und je höher die Flusssäurekonzentration, desto höhere Rauigkeitswerte der Titanoberfläche wurden ermittelt. Dies kann ebenso mit einer stärkeren Abhängigkeit des Ätzens vom Oberflächenpotenzial erklärt werden. Das Oberflächenpotenzial variiert mit den Werkstoffphasen und der Orientierung der Kristalle.

Durch Aktivierungsversuche mit verschiedenen Vorätzlösungen und nachfolgende Bewertung der erzielten Haftfestigkeiten der aufgetragenen Schichten wurde festgestellt, dass eine höhere Haftfestigkeit der Beschichtung durch Erzeugung von Werkstoffoberflächen mit mittleren Rauigkeitswerten (zwischen ca. 0,25 und 0,28 μm) beim Vorätzen ermöglicht wird. Diese Rauigkeiten begünstigen die Bildung einer dichten und gleichmäßigen Kristallschicht beim Aktivbeizen.

Unter Betrachtung der erzielten Rauigkeit und der Vermeidung einer Wasserstoffaufnahme wurde eine Ätzlösung ausgewählt, mit welcher der erforderliche Metallabtrag, um eine gleichmäßige Oberfläche zu schaffen, in einer minimierten Behandlungszeit erreicht wird. Mit der ausgewählten Lösung wird in ca. zwei Minuten eine gleichmäßige Metalloberfläche durch das Abtragen von ca. 12 μm Metall erreicht.

Während zukünftiger Betrachtungen könnte der erforderliche Metallabtrag für die Erzeugung einer gleichmäßigen Metalloberfläche beim Vorätzen reduziert werden. Ein minimierter Metallabtrag wird gewünscht, um die Konstruktion der Triebwerksbauteile minimal zu verändern. In diesem Zusammenhang könnten weitere Ätzlösungen untersucht werden. Eine Erniedrigung des Verhältnisses von Salpetersäure- zu Flusssäurekonzentration könnte die Auflösung der Oberflächenungleichmäßigkeiten bei niedrigeren Metallabträgen ermöglichen.

Zusätzliche Analysen des Wasserstoffgehaltes im Titan sollten bestätigen, dass während des Ätzens in den genannten Lösungen keine gefährliche Wasserstoffaufnahme bzgl. einer Werkstoffversprödung auftritt.

Aktivbeizen:

Beim *Aktivbeizen*, d.h.: beim Ätzen in sauren, fluorid- und natriumhaltigen Lösungen, bildet sich mit dem aus der Legierung herausgelösten Aluminium eine Kristallschicht (*Kryolith*: Na_3AlF_6) auf der Metalloberfläche. Durch REM-Aufnahmen wurde gezeigt, dass aufgrund der Bildung dieser Kristallschicht beim Ätzen eine große Rauigkeit der Metalloberfläche generiert werden kann (s. Kap. 5.2). Da durch eine mechanische Verankerung mit sehr rauen Grundwerkstoffen eine hohe Haftfestigkeit der Beschichtung ermöglicht wird (s. Kap. 3.3.1), war es Ziel dieses Teils der Arbeit, das Aktivbeizen (bei einer maximalen Temperatur von 50°C) zu untersuchen und so zu optimieren, dass dabei eine große Rauigkeit erzeugt wird.

Der zeitliche Verlauf der Kristallisation und des Metallabtrages konnte durch zwei formale Modelle definiert werden: das „Saturation-Growth-Modell“ (Kap. 7.3.2.1) und das „Exponential-Growth-Modell“ (Kap. 7.3.2.2). Mittels dieser Modelle konnte der Verlauf aller experimentell ermittelten Kurven durch zwei Parameter bestimmt werden: das anfängliche monotone Wachstum (anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit: c_0/k und X_0/k') und der maximale erreichbare Wert (stationärer Wert: c_0 und X_0).

Des Weiteren wurden die Kristallisations- und Abtragskinetik analytisch beschrieben und modelliert. Da beim Aktivbeizen verschiedene Phänomene stattfinden, die sich gegeneinander beeinflussen, ist die analytische Modellierung sehr komplex. Daher wurde zudem ein integrales Kinetikmodell definiert, mit dem der Einfluss der Lösungszusammensetzung direkt auf das Ergebnis des Aktivbeizens (c_0/k , X_0/k' , c_0 und X_0) beschrieben wird. Die Kinetik wurde durch beide Modelle mittels experimenteller Daten bei zwei verschiedenen Aktivbeizsystemen ermittelt.

Zuerst wurde das Aktivbeizen mit Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen bei 20°C untersucht. Dabei wurde der Einfluss der einzelnen Ionen sowie des pH-Wertes auf das Ergebnis des Beizens analysiert und durch die Kinetikmodelle ermittelt. Durch diese Analyse wurden wertvolle Kenntnisse des Mechanismus des Aktivbeizens erworben. Es wurde bewiesen, dass sowohl die Fluorid- als auch die Natriumionen die Bildung der genannten Kristallschicht fördern. Mit Erhöhung derer Konzentration steigt das generierte flächenspezifische Kristallgewicht, jedoch bis zu einem Maximum, ab welchem durch eine schnellere Bildung von Keimen dünnere Kristallschichten (mit kleineren Partikeln) erzeugt werden. Es wurde gezeigt, dass durch die Kristallisation der Metallabtrag erhöht wird. Dieser wird jedoch durch eine schnellere Kristallisation und folglich schnellere Oberflächenbedeckung ebenso wie die

weitere Kristallisation gehemmt. Die Fluoridionen begünstigen ebenso den Metallabtrag, was bei einer Erhöhung dieser Konzentration zur Schwankungen der Abtrags- und Kristallisationsgeschwindigkeiten führen kann. Ferner löst sich das Kryolith in sauren Lösungen auf. Mit Erhöhung des pH-Wertes wird somit die Kristallbildung begünstigt. Ab einem bestimmten pH-Wert nehmen sowohl die Kristallisation als auch der Metallabtrag aufgrund einer schnelleren Keimbildung ab. Diese Abhängigkeiten des Aktivbeizens von der Konzentration der Ionen in der Lösung können ferner mit der Konzentration der weiteren Ionen variieren.

Weiterhin wurde die beim Aktivbeizen mit den Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen erzeugte Kristallpartikelgröße und Oberflächenrauigkeit untersucht. Bei der Bildung einer haftenden (ohne Wasserstoffentwicklung), ausreichend bedeckenden Kristallschicht, kann das Metall ungleichmäßig angeätzt werden und eine sehr grobe Oberflächenstruktur wird generiert. Diese Struktur wird bei der vollständigen Bedeckung der Metalloberfläche (beim stationären Zustand) maximal ausgebildet. Mit Erhöhung der Kristallisation und des entsprechenden Metallabtrages im stationären Zustand steigen die Kristallpartikelgröße und somit auch die Rauigkeit bzgl. der diskutierten Oberflächenstruktur. Aufgrund einer zu hohen Kristallisation bei der Erreichung eines bestimmten Metallabtrages kann sich jedoch die Oberflächenrauigkeit bei den Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen sowohl bei 20°C als auch bei höheren Temperaturen nicht genug entwickeln, um die Haftfestigkeit einer galvanischen Beschichtung auf dem Titan durch eine mechanische Verankerung zu verbessern.

Ferner wurde das Aktivbeizen mit HBF_4^- - und Na^+ -haltigen Lösungen untersucht. Aus den Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass durch die Komplexierung der Fluoridionen ein höherer Metallabtrag für die Erreichung einer bestimmten Kristallisation als bei den Lösungen mit freien Fluoridionen stattfinden muss. Durch den höheren Metallabtrag kann die Rauigkeit der Werkstoffoberfläche größer werden, bevor diese von Partikeln vollständig bedeckt wird. Die generierte Oberflächenstruktur muss weiterhin durch die mit der Kristallschicht vollständige Flächenbedeckung geschützt werden.

In dem Fall von HBF_4^- - und NaNO_3 -haltigen Aktivbeizlösungen wurde die Kinetik bei 50°C und mit gleichzeitiger Zunahme der Natrium- und Fluoridkonzentrationen bei konstantem pH-Wert ermittelt. Hohe flächenspezifische Kristallgewichte sowie hohe Metallabträge können mit diesen Lösungen aufgrund einer niedrigen Metallabtragsgeschwindigkeit durch die komplexierten Fluoridionen erst bei 50°C erreicht werden. Mit Erhöhung der genannten Ionenkonzentration werden die anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten (sowohl der Kristallisation als auch des Metallabtrages) bei den untersuchten Lösungen gefördert. Jedoch nehmen das erreichbare flächenspezifische Kristallgewicht und der erreichbare

Metallabtrag mit Zunahme dieser Konzentration aufgrund der schnelleren Flächenbedeckung mit kleinen Partikeln ab.

Weiterhin wurde gezeigt, dass mit Erhöhung der Kristallisation sowohl die Kristallpartikelgröße als auch die Rauigkeit der Metalloberfläche zunehmen. Mit Erhöhung der erzeugten Oberflächenrauigkeit konnte die Haftfestigkeit der nach dem gesamten Aktivierungsverfahren aufgetragenen elektrochemischen Beschichtung von ca. 1 bis zu ca. 6 N/mm (Haftfestigkeit_A) verbessert werden.

Durch die ermittelten Abhängigkeiten zwischen Haftfestigkeit und Rauigkeit, Rauigkeit und erreichter Kristallisation und schließlich durch die Abhängigkeit der Kristallisation von der Natrium- und Fluoridkonzentration (ermittelte integrale Kinetik) wurde ein empirisches Modell entwickelt, welches die Haftfestigkeit als Funktion von der Ionenkonzentration definiert.

Eine Modellierung der benötigten Behandlungszeit, um eine bestimmte Kristallisation zu erreichen, in Abhängigkeit der Ionenkonzentration wurde zudem durch die ermittelte integrale Kinetik ermöglicht. Da mit den diskutierten Lösungen die erreichbare Kristallisation und der Metallabtrag mit Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten abnehmen, konnte geschlossen werden, dass ein Kompromiss zwischen hoher erreichbarer Haftfestigkeit und kurzer Behandlungszeit (um die Haftfestigkeit zu erreichen) für jeden Anwendungsfall getroffen werden muss.

Des Weiteren wurde das Korrosionspotenzial des Titans beim Aktivbeizen untersucht und festgestellt, dass das Metall in der Aktivbeizlösung anfänglich sehr aktiv ist und, dass mit Wachstum der Kristallschicht das Potenzial analog der Passivierung erhöht wird.

Weitere Entwicklungsarbeiten könnten mit Variation des pH-Wertes bei den HBF₄- und NaNO₃-haltigen Aktivbeizlösungen durchgeführt werden. Mit niedrigeren pH-Werten (um den Metallabtrag zu fördern und die Keimbildung zu beeinträchtigen) und höheren Natrium- und Fluoridkonzentrationen (um das Kristallwachstum dominant zu halten) könnten eventuell noch höhere Haftfestigkeiten in kürzeren Zeiten erreicht werden. Der Werkstoff könnte somit stärker angegriffen werden und größere Partikel und folglich eine höhere Rauigkeit würden generiert. In diese Richtung könnten ebenso weitere Entwicklungen durchgeführt werden, um eventuell die Behandlungstemperatur beim Aktivbeizen zu erniedrigen.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass eine höhere Haftfestigkeit die LCF-Festigkeit verschlechtern kann. Eine Korrelation der durch das entsprechende Verfahren erreichten Haftfestigkeit der Beschichtung mit der resultierenden Dauerschwingfestigkeit des Grundwerkstoffes wäre von Interesse, um das Aktivierungsverfahren je nach mechanischer Beanspruchung des Bauteils auswählen zu können.

Aktivierung

Die Aufgabe des letzten Schrittes des gesamten Aktivierungsverfahrens besteht darin, dass die beim Aktivbeizen gebildete Kristallschicht aufgelöst wird und die Titanoberfläche dabei aktiv und rau bleibt. Somit wird die Haftung der elektrochemischen Beschichtung auf dem Titan ermöglicht.

Die Auflösungskinetik der Kristallschicht sowie die Kinetik des bei der Auflösung stattfindenden Metallabtrages wurden in verschiedenen Schwefelsäurelösungen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass bei niedrigen Konzentrationen und hohen Temperaturen die Kryolithkristalle schneller gelöst werden. Jedoch wird dabei das Metall auch schneller abgetragen, so dass eine Passivierung früher auftritt. Die Kinetik wurde durch eine phänomenologische Gleichung mit variierenden Parametern definiert. Die Kinetikparameter sind, aufgrund der variierenden Angriffsfläche mit der Zeit und der Säurekonzentration, mit Variation der Aktivierungsbedingungen nicht konstant.

Nach dem Aktivbeizen von Ti64-Proben in einer optimalen Aktivbeizlösung und nachfolgender Aktivierung in Schwefelsäurelösungen, wurden sehr hohe Haftfestigkeiten der aufgetragenen Beschichtung erreicht (200-300 N/mm²). Durch das Vergleichen dieser Werte mit der Festigkeit, sowohl der Legierung als auch der Beschichtung, konnte jedoch abgeleitet werden, dass keine metallische Bindung zwischen Titan und Beschichtung stattfindet.

Bezüglich der Oberflächenrauigkeit wurde bei Ti64 festgestellt, dass sich diese nach der Aktivierung in den genannten Lösungen nicht bedeutend ändert.

In der vorliegenden Arbeit wurden weiterhin ausführliche Untersuchungen zum Einfluss der Korrosionspotenziale bei der Aktivierung durchgeführt. Aus den erzielten Potenzialen und im Vergleich zu den in der Literatur berichteten Werten konnte geschlussfolgert werden, dass nach der Aktivierung auf der Metalloberfläche noch Schichten vorhanden sein müssen, welche eine Bindung zwischen Schicht und Grundwerkstoff verhindern. Damit muss die nach der Aktivierung erzielte Haftfestigkeit hauptsächlich mechanisch bedingt sein.

Diese Aussage konnte bei der Untersuchung des entwickelten Aktivierungsverfahrens bei weiteren Titanlegierungen (Ti6242 und IMI834) untermauert werden. Nach Erreichung eines Korrosionspotenzials analog zu Ti64 wurden bei diesen Legierungen relativ geringe Haftfestigkeiten erreicht. Die Oberflächenrauigkeit wird bei der Aktivierung – in Schwefelsäure – der genannten Legierungen aufgrund der höheren Reaktivität der β -Phase stark abgebaut. Haftfestigkeiten von 100 bis 200 N/mm² (Haftfestigkeit_R) wurden durch einen leichten Angriff in einer oxidierenden Lösung beim letzten Schritt des Verfahrens erreicht.

Durch eine Aktivierung „in-situ“ im Beschichtungsbad wurde weiterhin festgestellt, dass selbst in der Aktivierungslösung kein wirklich aktivierter Zustand (d.h. vollständig frei von Schichten, die eine metallische Bindung verhindern) erreicht wird.

Eine Oxidation des Metalls kann die Haftfestigkeit, vor allem bei einer kleinen Oberflächenrauigkeit und folglich schwachen mechanischen Verankerung, verschlechtern. Ein Einfluss des bei der Aktivierung erreichten Korrosionspotenzials auf die erzielte Haftfestigkeit der Beschichtung konnte jedoch mit den durchgeführten Messungen und aufgrund der fehlenden Korrelation zwischen Potenzial und Oxidbildung nicht festgestellt werden.

In diesem Zusammenhang wurde weiterhin gezeigt, dass mit einer Annäherung des Elektrodenpotenzials an den stationären Zustand (entspricht passivem Zustand des Metalls) die Haftfestigkeit der folgend aufgetragenen Beschichtung verschlechtert werden kann. Daher soll die Aktivierungszeit zwischen der Kristallauflösungszeit und der benötigten Zeit zur Erreichung des stationären Zustandes liegen. Diese Zeiten wurden aus den experimentellen Kinetikdaten der Aktivierung bei den verschiedenen untersuchten Schwefelsäurelösungen und Temperaturen ermittelt. Es wurde festgestellt, dass bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur) das Zeitintervall zwischen vollständiger Kristallauflösung und stationärem Zustand des Potenzials wächst, so dass die Ausführung des Verfahrens flexibler wird.

Bei weiteren Entwicklungsarbeiten konnte die Aktivierung bzgl. der Legierungen Ti6242 und IMI834 mit weiteren Lösungen untersucht werden, mit dem Ziel, die Oberflächenrauigkeit nach dem Aktivbeizen minimal abzubauen und die Haftfestigkeit bis zu einem Wert ähnlich dem von der Legierung Ti64 zu erhöhen.

Betrachtungen zum Gesamtverfahren und Umsetzung

Das Ziel der Entwicklungsarbeiten, d.h. die Erzeugung einer hohen Haftfestigkeit der galvanischen Beschichtungen durch das Aktivierungsverfahren, wurde mit Erfüllung der im Kapitel 2.1 gestellten Anforderungen des Verfahrens (Cr^{6+} -Freiheit als Hauptvoraussetzung) für drei Titanlegierungen (Ti64, Ti6242 und IMI834) erreicht. Die durch das neue Verfahren erzielte Haftfestigkeit ist höher als die Haftfestigkeit, die mit dem existierenden Cr^{6+} -haltigen Aktivierungsverfahren erreicht wird. Die Haftfestigkeit wurde abschließend auf einem Musterbauteil, welches in der Fertigung durch das entwickelte Verfahren beschichtet wurde, durch die mechanische Beanspruchung des Schleifens geprüft.

Die Einflüsse des entwickelten Verfahrens auf die mechanischen Eigenschaften der Bauteile wurden weiterhin untersucht.

Bei der elektrochemischen Beschichtung von Titanwerkstoffen mit der Cr^{6+} -freien Titanaktivierung werden ca. 30 ppm Wasserstoff aufgenommen. Die Titanwerkstoffe können bereits mit einem Wasserstoffgehalt, welches dem der zugelassenen Obergrenze entspricht

(150ppm bei Ti64), angeliefert werden. Die zugelassene Obergrenze bzgl. des Wasserstoffgehalts in Titan kann somit in der Triebwerksindustrie überschritten werden. Der maximal zulässige Wasserstoffgehalt könnte jedoch in der Triebwerksindustrie um 50 ppm erhöht werden (bei Ti64 auf 200 ppm). Mit diesem Ziel sollten zukünftig Festigkeitsuntersuchungen (bei Ti64 bei 250 ppm) durchgeführt werden.

Abschließend wurde durch LCF-Schwinguntersuchungen mit beschichteten Ti64-Proben bewiesen, dass die Schwingfestigkeit durch das Cr⁶⁺-freie Verfahren nicht wesentlich unterschiedlich im Vergleich zum Cr⁶⁺-haltigen Verfahren beeinflusst wird.

Das entwickelte Cr⁶⁺-freie Titanaktivierungsverfahren ist bei der elektrochemischen Beschichtung von Triebwerksbauteilen aus Ti64, Ti6242 und IMI834 einsetzbar.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Thoma, M.: Oberflächentechnik von Titan, Teil 1: *Ein Beschichtungsprozess zur Herstellung festhaftender galvanischer Schichten auf Titanwerkstoffen*. Metalloberfläche 36 (1982) 4.
- [2] Leyens, C.: *Oxidationsverhalten und Oxidationsschutz von Titanlegierungen für den Hochtemperatureinsatz in Flugtriebwerken*. Shaker Verlag. Aachen (1997).
- [3] Mielsch, G., Dunker, R. und Thoma, M.: *Verfahren zur Aktivierung von Titanoberflächen*. EP 0 035 241 (1983).
- [4] Thoma, M.: *Verfahren zur Aktivierung von Titanoberflächen*. EP 0 072 986 (1984).
- [5] Peters, M. und Leyens, C.: *Titan und Titanlegierungen*. Wiley-VCH Verlag. Weinheim (2002).
- [6] Rüdiger, O. et.al.: *Zur Korrosion von Titan und Titanlegierungen*. Z. Metallkde. Bd. 47 (1956) Heft 8.
- [7] Straumanis, M. E. und Chen, P.C.: *Das korrosionschemische Verhalten des Titans*. Metall 7. JG. (1953) Heft 3/4.
- [8] Bard, A. J.: *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Vol. V. Marcel Dekker Inc. New York (1973).
- [9] Latimer, W. M., Pitzer, K. S. und Slansky, C. M.: J. Chem. Phys. 7, 108 (1939).
- [10] Latimer, W. M.: *Oxidation Potentials*. Prentice-Hall. New York (1952).
- [11] Kunze, E.: *Korrosion und Korrosionsschutz*. Wiley-VCH Verlag. Weinheim (2001).
- [12] Kubaschewski, O. und Evans, E.L.L.: *Metallurgical Thermochemistry*. Wiley. New York (1965).

-
- [13] de Bethune, A. J. und Swendeman Loud, N. A.: *Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C*. Hampel, Skokie. Illinois (1964).
- [14] Straumanis, M. E., Cheng, C. H. und Schlechten, A. W.. J. Electrochem. Soc. 103, 439, 440 (1954).
- [15] Straumanis, M. E. und Gill, C. B.. J. Electrochem. Soc., 101, 10 (1954).
- [16] Rüdiger, O. und Fischer, W. R.: *Elektrochemische Untersuchungen an unlegiertem Titan und der Legierung TiMo 30*. Zeitschrift für Elektrochemie. Bd. 62, Nr. 6/7 (1958).
- [17] Bonhoefer, K. F. und Franck, U. F.: *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 55, 180-184 (1951).
- [18] Stern, M. und Wissenberg, H.. J. Electrochem. Soc., 106: 755 (1959).
- [19] Cobb, J.R. und Uhlig, H.H.. J. Electrochem. Soc., 99: 13 (1952).
- [20] Schlain, D. und Smatko, J.. J. Electrochem. Soc., 99: 417 (1952).
- [21] Schutz, R.W., et.al.: *Effect of Solid Solution Iron on the Corrosion Behaviour of Titanium*. Proc. Of the 5th Conf. on Titanium. Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.. Oberursel (1985).
- [22] Zwicker, U.: *Korrosionsverhalten und Passivierung von Titan und Titanlegierungen*. Chemie-Ing.-Techn. 29. Jahrg. 1957 / Nr. 2.
- [23] Robin, A., Rosa, J. L. und Sandim, H. R. Z.: *Corrosion behaviour of Ti-4Al-4V alloy in nitric, phosphoric and sulphuric acid solutions at room temperature*. Journal of Applied Electrochemistry. 31: 455, 460 (2001).
- [24] Hise, D. R.: *Corrosion from the Halogens*. Proc. Ind. Corrosion, NACE: 240 (1975).
- [25] Thomas, N. T. und Nobe, K.: *Kinetiks of Hydrogen Evolution Reaktion on Titanium*. J. Electrochem. Soc.. 117: 622 (1970).
- [26] Thomas, N. T. und Nobe, K.. J. Electrochem. Soc.. 116: 1748 (1969).

-
- [27] Thomas, N. T. und Nobe, K.: *Electrochemical Behaviour of Titanium, Effect of Ti(III) and Ti(IV)*. J. Electrochem. Soc.. 119 : 1450 (1972).
- [28] Frayret, J.-P., Del Ray, F., Moreau, A. und Petit, J.-A.. *Met. Corros. Ind.*. 51 : 426 (1976).
- [29] Pourbaix, M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers. Houston (1974).
- [30] Engell, H.-J.: *Die Haftfestigkeit von Oberflächenschichten auf Metallen*. Werkstoffe und Korrosion. 147-151 (1960) Heft 3.
- [31] Wyszynski, A. E.: *Das Galvanisieren von Aluminium. Grundsätzliche Betrachtungen*. Metalloberfläche 35 : 50-55 (1981) 2.
- [32] Bergauer, A. und Eisenmenger-Sittner, C.: *Physik und Technologie Dünner Schichten*. Kapitel 4. TU-Wien, www.ifp.tuwien.ac.at/forschung/duenne_schichten (1994).
- [33] Wolf, K. L.: *Physik und Chemie der Grenzflächen*. Springer-Verlag. Berlin (1957). S. 164, 184.
- [34] Jelinek, T.K., et.al.: *Praktische Galvanotechnik*. Eugen Leuze Verlag. Saulgau (1984).
- [35] Kleber, W.: *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik. Berlin (1983).
- [36] Dennis, J.K. und Such, T.E.: *Nickel and Chromium Plating*. Butterworth. Cambridge (1986).
- [37] Przybylowicz, K.: *Diffusion in metallischen Werkstoffen*. VEB Leipzig (1970). S. 75.
- [38] Heiner, R., Heuberger, U., Pfund, A. und Zielonka, A.: *Messung und Korrektur von Makrospannungen in galvanischen Schichten*. Galvanotechnik 91: 2483-2493 (2000) Heft 9.
- [39] Näser, K.-H.: *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig (1986).
- [40] Kortüm, G.: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Verlag Chemie. Weinheim (1970).

-
- [41] Thoma, M.: Oberflächentechnik von Titan, Teil 3: *Tribologisches Verhalten von Titanwerkstoffen in Kombination mit galvanischen Schichten*. Metalloberfläche (1982) 12.
- [42] Peacock, D.K.: *The Selection and Application of Coatings for Titanium and Titanium Alloys*. Titanium Metals Corporation (1997).
- [43] Pursche, G., et. al.: *Oberflächenschutz vor Verschleiß*. Verlag Technik. Berlin (1990).
- [44] Dettner, H. und Elze, J.: *Handbuch der Galvanotechnik*. Band (II). Carl Hanser Verlag. München (1966).
- [45] Bomberger, H.B., et. al.: *How to avoid Ti-embrittlement during pickling*. Materials and Methods 40 : 105 (1954).
- [46] Zwicker, U.: Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Band 21 : *Titan und Titanlegierungen*. Springer-Verlag. Berlin (1974).
- [47] Rituper, R.: *Beizen von Metallen*. Leuze. Saulgau (1993).
- [48] Simon, H.: *Vorbehandlung metallischer Werkstoffe zum galvanischen Abscheiden funktioneller Schichten auch auf weniger gebräulichen Metallen*. Galvanotechnik 74 : 766 (1983).
- [49] Bomberger, H.B. und Knappek, E.E.: *The Acid Pickling of Titanium*. AIME Metallurgical Soc. Conf. 2 (1959).
- [50] ASTM B481-68 „Recommended Practice for Preparation of Titanium and Titanium Alloys for Electroplating“ (2003).
- [51] Dini, J.W. und Johnson, H.R.: *Plating on titanium for electrochemical joining applications*. AES Symposium on plating on difficult-to-plate metals. Amer. Electroplaters' Soc., October 30-31 (1980).
- [52] Piner, C.G.: *Challenges in resorting titanium surfaces*. Surfair VIII. Cannes (1990).
- [53] Levy, C.: Watertown Arsenal Laboratory Progress Report No. WAL 401/146, Juli 8 (1952).

-
- [54] Couch, D. und Brenner, A.. J. Electrochem. Soc. 99 : 234 (1952).
- [55] Pray, H.A., Miller, P.D. und Jefferys, R.A., Battelle Memorial Institute: Final Report on *Chemical Surface Treatment of Titanium*. Watertown Arsenal, WAL File No. 401-45-33, October 30 (1953).
- [56] Colner, W.H., Feinleib, M. und Reding, J.N.: *Electroplating on Titanium*. J. Electrochemical Soc. 100 : 485 (1953).
- [57] Dept. Of Army, Ordnance Corps, Detroit Ordnance District : *Investigations of the electrodeposition of Hard Nickel and Hard Chromium Plates on Titanium and Titanium Alloys*. Contract to Wyandotte Chemicals Corporation, WAL File No. 401/227, ASTIA AD 73143 Final summary report, June 30 (1955).
- [58] Richaud, H.: *Plating on Titanium*. Electroplating and Metal Finishing, 9, 303 (1956).
- [59] Hands, S.: U.S. Patent 2.734.837 (1956).
- [60] Stanley, C.L. und Brenner, A.: *The Adhesion of Electroplated Coatings to Titanium*. Proc. Amer. Electroplaters' Soc. 43 : 123-127 (1956).
- [61] Keller, E. und Gross, W.M.. Report 9733, Convair, San Diego (1956).
- [62] Missel, L.: U.S. Patent 2,825,682 (1953) und U.S. Patent 2,829,091 (1956).
- [63] Missel, L.: *Electroplating on Titanium Alloys*. Metal Finishing 55 : 46-54 (1957).
- [64] Richaud, H.. Metal Finishing Journal 3, 10, Jan (1957).
- [65] Beuckman, F.O. und Tucker, W.M.: U.S. Patent 2,801,213 (1957).
- [66] Slomin, G.W. und Christensen, M.P.: U.S. Patent 2,798,843 (1957)
- [67] Fatica, N.. Wadc. Tech. Report, Part II, 57, April 1 (1958).
- [68] Foisel, W.J. und Ellmers, C.R.. British Patent 814,326 (June 3, 1959)

-
- [69] Foisel, W.J. und Ellmers, C.R.: U.S. Patent 2,946,728 (1960).
- [70] Lee, W.G.: U.S. Patent 2,928,757 (1960).
- [71] Halpert, D.: U.S. Patent 2,921,888 (1960).
- [72] Levy, M. und Romolo, J.B.: *Improved adhesion of electroless nickel on titanium alloys*. Proc. Amer. Electroplaters' Soc. 48, 135 (1961).
- [73] Wiesner, H.J.: U.S. Patent 3,065,154 (1962).
- [74] Finlay, W.L.: U.S. Patent 3,045,333 (1962).
- [75] Schmidt, F.J.: U.S. Patent 3207679 (1965).
- [76] Lowery, J.R.: *Electroplating on Titanium Alloy*. Metal Finishing, 63 : 56 (1965).
- [77] Marshall, W.A.: *A New Method for Plating Titanium Alloys*. Trans. Inst. Of Metal Finishing 44, 111 (1966).
- [78] Morgan, C.J. und Marshall, W.A.. Trans. Inst. Of Metal Finishing 46, 144 (1968).
- [79] Weigel, J.: *Das elektrochemische Beschichten von Titan*. KEM, 66 (1966) Hefte 5, 6, 7, 8.
- [80] Domnikov, L.: *Plating on Titanium and its Alloys*. Metal Finishing 65, 58 (1967).
- [81] Burdina, S.M. und Samartsev, A.G.. ZhPKh, 33, 1141 (1960) ; 34, 2566 (1961).
- [82] Hänsel, G.: *Die Vorbehandlung des Titans zwecks anschließender galvanischer Abscheidung metallischer Niederschläge*. Galvanotechnik, 60 : 693 (1969).
- [83] Indira, K.S., Sampath, S. und Doss, K.S.G.: *Preparing Titanium for Plating*. Metal Finishing., 67 : 50 (1969).

-
- [84] Piontelli, R.: U.S. Patent 3,554,881 (1971) und Piontelli, R., et. al. : *Nickel Plating on Titanium*. Proceeding of the 8th Congress of the International Union for Electrodeposition and Surface Finishing. S. 234 (1973).
- [85] Henzi, R., Gioria, J.M. und Meyer, A.: DE Patent 2 200 527 (1972).
- [86] Kendall, E.W.: U.S. Patent 3,687,741 (1972).
- [87] Hartshorn, D.. *Products Finishing*, 36 : 78 (1972)
- [88] Hartshorn, D.S. Jr.: U.S. Patent 3,725,217 (1973).
- [89] Turns, E.W., Browning, J.W. und Jones, R.L.: *Electroplates on Titanium : Properties and Effects*. *Plating and Surface Finishing*, 62 : 443 (1975).
- [90] Jennings, L.J.. *Proc. 12th Annual Airlines Plating Forum*. S. 5-10 (1976).
- [91] *Guidebook & Directory, Metal Finishing* (1977) S. 161.
- [92] Ruben, S.: U.S. Patent 4,127,709 (1978).
- [93] Rajagopal, I. und Rajam, K.S.: *Plating of Reaktive Metals; Titanium and its Alloys*. *Metal Finishing* (1979).
- [94] Tionic: Ells, C.E., Taylor, G.F. und Mansey, R.C.: *Joining Nickel to Titanium*. Second International Conference on Titanium, Titanium Science and Technology, edited by R.I. Jaffe und H.M. Burte (Plenum Press, 1973).
- [95] Turner, W.: U.S. Patent 4,416,739 (1983).
- [96] Hills, S. und Landon, J.K.: U.S. Patent 4,655,884 (1987).
- [97] Temprano, S. und Artéro, B.: U.S. Patent 4,787,962 (1988).
- [98] Okubo, K. und Ito, A.: J.P. 63026397 (1988).
- [99] Witte, E.C.: E.P. 0 324 533 (1989).

-
- [100] Rothschild, B.F.: W.O. Patent 90/03457 (1990).
- [101] Jingshuang, Z., et. al.: *A New Process of Electroplating on Titanium and Titanium Alloys*. Asia Pacific Interfinish (1990).
- [102] Jingshuang, Z., et. al.: *A Study of the Active Film Formed on the Surface of Titanium and Its Alloys*. Asia Pacific Interfinish (1994).
- [103] Jingshuang, Z., et. al.: *A New Process of Electroplating on Titanium and Titanium Alloy for Aerospace*. Trans. IMF 74(I) : 25 (1996).
- [104] Fornwalt, D.E., Routsis, K. und Lomasney, G.M.: E.P. 0 494 579 (1992).
- [105] Scholze, G., Schlosser, L. und Hennig, S.: D.E. 42 24 316 (1993).
- [106] Hashimoto, I.: J.P. 06212489 (1994).
- [107] Pushpavanam, M. und Natajaraan, S.R.: *Direct Platinum Plating on Titanium Substrates*. Metal Finishing : 85 (1994).
- [108] Kaesche, K.: *Die Korrosion der Metalle*. Springer-Verlag. Heidelberg (1979).
- [109] Hohman, A.E. und Lively, G.W.: U.S. 3,891,456 (1973).
- [110] DuBois, D.W.: D:E. 2 315 081 (1972).
- [111] Broughton, T. Und Forman, B.W.: D.E. 2 229 897 (1972).
- [112] Covington, L.C. und Taylor D.M.: D.E. 1 210 657 (1962).
- [113] PW Standard Practices Manual (PN585005), Plating Procedures. P&W Eagle Disc 4000 94" Jun 15/02.
- [114] MTU-Verständigungsnorm „Vernickeln“ (1996).
- [115] Thoma, M.: *Oberflächentechnik von Titan, Teil 2: Einfluss des galvanischen Beschichtens auf Bauteil- und Werkstoffeigenschaften*. Metalloberfläche (1982) 5.

-
- [116] ASTM B571-97 „Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings“ (1997).
- [117] DIN 53 494 „Galvanische Überzüge – Prüfung von galvanisierten Kunststoffteilen – Bestimmung der Abzugkraft“ (1984).
- [118] CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Inc. Florida (1979).
- [119] Bach, F.-W.: www.iw.uni-hannover.de/wk/wk-a/gdos.
- [120] DIN EN ISO 4287 „Oberflächenbeschaffenheit; Tastschnittverfahren: Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit“ (1998).
- [121] EN ISO 4288 „Oberflächenbeschaffenheit; Tastschnittverfahren: Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit“ (1998).
- [122] EN ISO 2409 „Gitterschnittprüfung“ (1994).
- [123] AMS 4928 „Titanium Alloy Bars, Wire, Forgings, Rings and Drawn Shapes; 6Al-4V Annealed (2001).
- [124] AMS 4919 „Titanium Alloy Sheet, Strip and Plate; 6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si Duplex Annealed“ (2006).
- [125] MTU-Stoffnorm „Titan-Knetlegierung Ti6-4“ (1992).
- [126] MTU-Stoffnorm „Titan-Knetlegierung Ti 834“ (2006).
- [127] Helm, D.: *Basiswissen über Werkstoffanwendung im Triebwerksbau*. Internes Informationsmaterial der MTU (2004).
- [128] Heuberger, U.: *Verfahren zur Analyse des Wasserstoffgehaltes in Metallen durch Heißextraktion nach dem Trägergasverfahren mit dem Rosemount H2A 2002*. Analysenvorschrift von dem Forschungsinstitut fem (2002).
- [129] Bijlmer, P.F.A.: *Pickling Titanium in Hydrofluoric-Nitric Acid*. Metal Finishing. Nov. (1970) 64-72.

-
- [130] Sutter, E.M.M. und Goetz-Grandmont, G.J.: *The behaviour of Titanium in Nitric-Hydrofluoric Acid Solutions*. Corrosion Science, Vol. 30. No. 4/5: 461-476 (1990).
- [131] G.-B. Dick, L.: *Aktivierung von Titanoberflächen als Vorstufe für eine Beschichtung*. Galvanotechnik 90, Nr. 12 (1999).
- [132] Matsushashi, R. und Takahashi, K.: *The Integral Rate Equation of Pure Titanium in Nitric-Hydrofluoric Acid Solutions*. Nippon Steel Technical Report, No. 85. Jan. (2002).
- [133] Say, W.C. und Tsai, Y.Y.: *Surface characterization of cast Ti-6Al-4V in hydrofluoric-nitric pickling solutions*. Surface and Coatings Technology 176: 337-343 (2004).
- [134] Matsushashi, R., Takahashi, K. und Takayama, I.: *Change of Morphology of Titanium Surface by Pickling in Nitric-Hydrofluoric Acid Solutions*. Nippon Steel Technical Report, No. 85. Jan. (2002).
- [135] ASTM B600-91 "Standard Guide for Descaling and Cleaning Titanium and Titanium Alloy Surfaces" (2002).
- [136] Bergman, W.: *Werkstofftechnik. Teil 2: Anwendung*. Carl Hanser Verlag. München (1987).
- [137] Zinyuk, R.Y., et. al.: *Mechanism of formation of sodium cryolite from acid solutions*. Plenum Publishing Corporation (1980).
- [138] WL 3.7164 „Titanlegierung mit etwa 6Al-4V“ (1990).
- [139] Protokoll des Studiums Chemie der TU-Berlin: *Physikalische Chemie, Adsorptionsisotherme*. www.tu-berlin.de/~ini-chemie (2006).
- [140] MTU-Werkstoffanwendungsnorm „Titan-Knetlegierung 6Al-4V“ (2002).
- [141] Melcher, R.: *Cr(VI)-Problematik*. Kurzfassung des Vortrages vom 6.6.2006. Arbeitsgemeinschaft Oberflächentechnik (2006).
- [142] MTU-Massnorm „Rundproben mit Gewindeköpfen für HCF- und kraftgesteuerte LCF-Versuche“ (1990).

ANHANG

A1 Verfahren zum Beizen von Titan und Titanlegierungen	181
A2 Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma	182
A3 Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur nach Thoma	190
A4 Untersuchte Titanlegierungen (Chemische Zusammensetzung)	192
A5 Beschreibung der untersuchten Titanlegierungen bzgl. deren Einsatz im Triebwerksbau	192
A6 Angewendeter Nickel-Sulfamat-Elektrolyt	193
A7 Aufbau des Abziehtests	193
A8 Vorversuche mit der HSO-Aktivbeizlösung.....	194
A9 Vorversuche mit der HSO-Aktivbeizlösung, mit Vorätzen.....	194
A10 Quantitative Abziehtests bei den Vorversuchen mit der HSO-Aktivbeizlösung	195
A11 Röntgenbeugungsanalyse (X-Ray-Diffraktogramm-Analyse) der beim Aktivbeizen gebildeten Kristallschicht	195
A12 Abhängigkeit des Exponenten u mit der Lösungskonzentration	196
A13 Titanabtrag beim Vorätzen in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration	197
A14 Logarithmische Darstellungen der Kinetik des Ätzens in HF/HNO ₃ -Lösungen.....	198
A15 Auflösungspotenzial des Titans (Ti64) beim Vorätzen in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.....	201
A16 REM Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Bleichen in der HSO-Aktivbeizlösung, bei verschiedenen Arbeitsbedingungen.....	202
A17 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen des analytischen Kinetikmodells	203
A18 Experimentelle Daten des flächenspezifischen Kristallgewichtes und Metallabtrages in Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen bei 20 °C mit wachsender Zeit (Kristallisations- und Abtragskurven)	205
A19 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_0 , X_0 , c_0/k und X_0/k' von der F ⁻ -Konzentration in Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen bei 20 °C, bestimmt durch das „Exponential-Growth-Modell“ im Vergleich zum „Saturation-Growth-Modell“	215
A20 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Bleichen in Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen bei 20 °C (entsprechend Kap. 7.4)	217
A21 Bestimmung der Kinetikparameter des Aktivbeizens in Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen bei 20°C nach dem integralen Kinetikmodell	220
A22 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen bei 20°C nach dem analytischen Kinetikmodell.....	224
A23 Ermittelte Kinetikkonstanten des Aktivbeizens in Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen bei 20°C.....	227

A24 Metalloberflächenstruktur (REM-Aufnahmen) von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen bei 20°C	228
A25 Qualitative Auswertung der Haftfestigkeit der Kristallschichten auf den Titanproben (Gittertest)	230
A26 Einfluss der Temperatur auf die Parameter c_o , X_o , c_o/k , X_o/k' beim Aktivbeizen in Na ⁺ - und F ⁻ -haltigen Lösungen	231
A27 Ergebnisse des Aktivbeizens in HBF ₄ - und NaNO ₃ -Lösungen bei 20°C	232
A28 Experimentelle Daten des flächenspezifischen Kristallgewichtes und Metallabtrages in NaNO ₃ - und HBF ₄ -haltigen Lösungen bei 50°C mit wachsender Zeit	233
A29 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in NaNO ₃ - und HBF ₄ -haltigen Lösungen bei 50 °C (entsprechend Kap. 7.7)	235
A30 Kinetikparameter (c_o , X_o , c_o/k und X_o/k') in Abhängigkeit des pH-Wertes bzgl. der NaNO ₃ - und HBF ₄ -haltigen Lösungen bei 50°C	239
A31 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in NaNO ₃ - und HBF ₄ -haltigen Lösungen bei 50°C nach dem integralen Kinetikmodell.....	240
A32 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in NaNO ₃ - und HBF ₄ -haltigen Lösungen bei 50°C nach dem integralen Kinetikmodell im hohen Konzentrationsbereich (4,2 – 6,5 mol/l (Na ⁺ +F ⁻))	242
A33 Bestimmung der Kinetikparameter des Aktivbeizens in NaNO ₃ - und HBF ₄ -haltigen Lösungen, bei 50°C nach dem analytischen Kinetikmodell.....	244
A34 Metalloberflächenstruktur (REM-Aufnahmen) von in NaNO ₃ - und HBF ₄ -haltigen Lösungen bei 50°C aktivgebeizten Ti64-Blechen	248
A35 Haftfestigkeit _A der galvanischen Beschichtung in Abhängigkeit vom beim Aktivbeizen in NaNO ₃ - und HBF ₄ -haltigen Lösungen bei 50°C erreichten Kristallgewicht.....	254
A36 Korrosionspotenzial von Ti64 in verschiedenen Aktivbeizlösungen.....	255
A37 Regressionsfunktionen zu den experimentellen Daten von Kristallauflösung und Metallabtrag bzgl. der Aktivierung	257
A38 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung in Schwefelsäurelösungen bei 50°C bzgl. der Aktivierungszeit (w)	258
A39 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung bzgl. der Aktivierungszeit (w) bei unterschiedlichen Temperaturen ..	259
A40 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung in Schwefelsäurelösungen bei 50°C bzgl. der Schwefelsäurekonzentration (p).....	260
A41 Bestimmung der Aktivierungsenergie (E _a) der Kryolithauflösung in 50 W%-Schwefelsäure.....	261
A42 Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages in Schwefelsäurelösungen bei 50°C bzgl. der Aktivierungszeit (v)	262

A43	Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung bzgl. der Aktivierungszeit (v) bei unterschiedlichen Temperaturen ...	263
A44	Abhängigkeit des Metallabtrages von der Schwefelsäurekonzentration bei der Aktivierung	264
A45	Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages in Schwefelsäure-Aktivierungslösungen bei 50°C bzgl. der Schwefelsäurekonzentration (r)	265
A46	Bestimmung der Aktivierungsenergie (E_a) des Metallabtrages bei der Aktivierung in 50 W%-Schwefelsäure	266
A47	Korrelation zwischen den durch Ring-Scher-Test und Abziehtest ermittelten Haftfestigkeiten	267
A48	Metalloberflächenstruktur nach der Aktivierung	267
A49	Abhängigkeit der Haftfestigkeit vom Korrosionspotenzial am Ende des Aktivierungsschrittes	268
A50	Kryolithreste auf der Titanoberfläche nach einer zu niedrigeren Aktivierungszeit	269
A51	Bestimmung von t_s (Zeit bis zur Erreichung des stationären Zustandes des Korrosionspotenzials)	270
A52	Korrosionspotenzial von Ti64 bei der Aktivierung in einer Flusssäure-Salpetersäure-Lösung im Vergleich zum Potenzial bei der Aktivierung in Schwefelsäurelösungen	271
A53	Kryolithschicht nach dem Aktivbeizen auf den Titanlegierungen Ti6242 und IMI834 ...	271
A54	Korrosionspotenzial der Titanlegierung Ti6242 bei der Aktivierung in verschiedenen Säuren im Vergleich zum Potenzial von Ti64	272
A55	Metalloberflächenstruktur (REM-Aufnahmen) von aktivierten Ti6242-Blechproben	273
A56	Korrosionspotenzial der Titanlegierung Ti64 beim Aktivieren „in-situ“ in einem NiSO_4 -Elektrolyten, im Vergleich zum Potenzial bzgl. der Aktivierung in Schwefelsäure	274
A57	Messungen der Wasserstoffaufnahme bei der Aktivierung	275
A58	Haftfestigkeiten bei Prozess-Randbedingungen	276
A59	Vergleich der Haftfestigkeiten zwischen Verfahren mit relativ langen und minimalen Überführungszeiten ins Beschichtungsbad	277
A60	Abbildung des Triebwerksausschussbauteils (Lagering vom Hochdruckverdichter, Stufe 3) bei der Erprobung in der Fertigung	278

A1 Verfahren zum Beizen von Titan und Titanlegierungen

Nr.	Bestandteile des Beizbades	Konzentration	θ [°C]	Dauer [min]	Bemerkungen
1	Salpetersäure Flusssäure	18-30 W% 2-3 W%	RT	k.A.	Übliche Beizverfahren.
2	1- Schwefelsäure Kalziumfluorid	20-30 %W 40-50 g/l	65-80	5-10	Sprödigkeit und Spannungsrißkorrosion wird vermieden.
	2- Salpetersäure Flusssäure	10 W% 2 W%	RT	k.A.	Glatte und glänzende Oberfläche erhältlich.
3	1- Flusssäure	4 W%	40	k.A.	Für leichte Zunderschichten geeignet.
	2- Salpetersäure Natriumfluorid	20 W% 60 g/l	50	k.A.	Beizsprödigkeit.
	3- Salpetersäure 65 W% Flusssäure 70 W%	30 Vol% 20 Vol%	RT-40	k.A.	
4	Salzsäure 37 W% Flusssäure 70 W%	15 Vol% 5 Vol%	RT	k.A.	Für starke Zunderschichten geeignet.
5	Fluoroborsäure	5-20 W%	75-95	k.A.	
6	Salpetersäure 65 W% Schwefelsäure 96 W% Ammoniumbifluorid Kieselfluorwasserstoffsäure	41 Vol% 41 Vol% 9 Vol% 9 Vol%	RT-40	k.A.	Zum Entzundern leichter Zunderschichten.
7	Salzsäure Ammoniumfluorid Na- oder Ammoniumsulfat	8-10 W% 2-3 W% 1-3 W%	RT-40	k.A.	Zum Entzundern leichter Zunderschichten nach Wärmebehandlung.
8	Salpetersäure Flusssäure Bariumchlorid Glyzerin	50-77 W% 16-33 W% 0,5-2 W% 1-15 W%	RT-40	k.A.	Zum Entzundern.
9	1- Oxid. Salzschmelze		400-480	5-20	Allgemeines Verfahren zum Entzundern von Titanteilen.
	2- Schwefelsäure 96 W%	25-40 Vol%	60-65	2-5	Entzundern von warm gewalzten Bändern und Drahten.
	3- Salpetersäure Flusssäure	20-35 W% 2-4 W%	RT-40	nach Bedarf	
10	1- Oxid. Salzschmelze		445	15	Zur Entfernung von Oxidschichten bei Titanlegierungen (wird in der Triebwerksindustrie eingesetzt).
	2- Salpetersäure Flusssäure	30-35 W% 3-4 W%	RT-40	1-2	
11	Natriumhydroxid Kupfersulfat	50 W% 10 W%	105	10-20	Für Titanlegierungen geeignet.
12	Natriumhydroxid	40-45 W%	125	5-30	Zur Entfernung von Anlauffilmen und leichten Zunderschichten.
13	1- Natriumhydroxid Kaliumpermanganat	20-25 W% 5 W%	90-103	25-30	Alternative Entzunderungsverfahren zur Salzschmelze.
	2- Salpetersäure Flusssäure	20-35 W% 2-3 W%	RT	nach Bedarf	

Tabelle A1 Beschreibung von Beizverfahren der Titan und Titanlegierungen [47].

A2 Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Methoden (nach Tab. 5.2)	Nachteile
Colner, et. al. (1953)	56	rein Titan (RC-55 und Ti75-A)	1- Anodisches Ätzen in 79 W% Ethylenglycol + 15 W% HF, 55-60°C 5 A/m ² , 15-30 min, oder Anod. Ätzen in 54 W% H ₃ PO ₄ + 12,5 W% HF + 15,5 W% NH ₄ F, 35-45°C 3,5 A/dm ² 2- Zink Strike (Ethylenglycol-HF-haltiges Bad), oder Kupfer Strike (Cyanide Lösung) Hintergrund: Aufrauung der Oberfläche	Kupfer	Abblätterung schon mit den Fingern [60]	1, 3 2.II.II	Kritische Bedingungen [83] Elektrochemische Behandlung
	51	Ti-6Al-4V	Anodisches Ätzen in 800 ml/l Ethylenglycol + 200 ml/l HF, 5,4 A/dm ² , 5 min	Nickel-Sulfamat	21		Elektrochemische Behandlung
Hands (1956)	59	Ti-Legierungen (wie Ti-5Al-2,5Sn)	Ätzen in konz. HCl (8-12 N), 70-100°C, 10-15 min	Silver		1	Keine gute Adhäsion mit folgenden elektr. Beschichtungen auf Ti-6Al-4V [76]: - Cyanid- und Fluorborat-Kupfer Bad - Nickel-Strike Bad (ohne Zwischenspülung)
Stanley und Brenner (1956)	60	rein Titan Ti75A	Ätzen in 875 ml/l Essigsäure + 125 ml/l 48 W% HF, 10-15 min + Elektrochemisches Ätzen mit Wechselstrom: Frequenz 60 c/s, 1,5 bis 3 A/dm ² , 10 min (besser als nur Anodisch) Die Lösung wärmt sich bis 50°C auf Hintergrund: Entstehung eines Titanfluorid-Films, der im Beschichtungsbad aufgelöst wird	Chrom + Ni	ca. 30	1, 2.I	Keine gute Adhäsion direkt mit Nickel Elektrochemische Behandlung
			+ Wärmebehandlung bei 800°C, 2 min	Chrom +Ni	124	4	Keine gute Adhäsion mit Nickel Wärmebehandlung
			Anodisches oder Kathodisches Ätzen in der Essigsäure/HF-Lösung, 2-3 A/dm ² , 2 min + Wärmebehandlung, 500-800°C, 1 min	Kupfer-Cyanid	55-62		Keine gute Adhäsion mit Nickel Elektrochemisch Wärmebehandlung
			Ätzen in 136 g/l Chromsäure + 220 ml/l 48 W% HF, 2-4 min	Chrom (ohne Zwischenspülung)	< 30		Cr(VI) Keine reproduzierbaren Ergebnisse [83]
Keller und Gross (1956)	61		Anodisches Ätzen in einer nicht wässrigen fluoridhaltigen Lösung		-	1	Elektrochemische Behandlung
Missel (1957)	62, 63	4%Mn-4%Al-Titanleg. 6%Al-4%V-Titanleg.	1-Ätzen in: 250 ml/l 60 W% HF + 750 ml/l 69 W% HNO ₃ , RT 2- Ätzen in ca. 247 g/l Natrium dichromat (Na ₂ Cr ₂ O ₇) + 48,5 ml/l 60 W% HF, 82°C-Siedentemp., 20 min	Chrom Kupfer	Kein Bruch mit dem Stahl Ball Eindrucksversuch	1	Beschränkte Lebensdauer der Lösungen Cr(VI)
		5%Cr-3%Al-Titanleg.	1-Ätzen in: 250 ml/l 48-60 W% HF + 750 ml/l 69 W% HNO ₃ , RT 2- Ätzen in ca. 389 g/l Natrium dichromat (Na ₂ Cr ₂ O ₇) + 25 ml/l 60 W% HF, 82°C-Siedentemp., 20 min, oder	Chrom Kupfer	"	1	Beschränkte Lebensdauer der Lösungen Cr(VI)

Tabelle A2 Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma.

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Metho-den (nach Tab. 5.2)	Nachteile
Missel (1957)	62, 63	5%Cr-3%Al-Titanleg.	2- Ätzen in ca. 101 g/l Natrium dichromat (Na ₂ Cr ₂ O ₇) + 50,8 ml/l 52 W% HF + 5,2 g/l Kupfersulfat, 82°C-Siedtemp., 1 min, oder	Chrom Kupfer	"	1	Beschränkte Lebensdauer der Lösungen Cr(VI)
Missel (1957)	62, 63	5%Cr-3%Al-Titanleg.	2- Ätzen in ca. 225 g/l Kupfersulfat + 10,2 ml/l 52 W% HF, 93°C-Siedtemp., 30 s	Chrom Kupfer	"	1	Beschränkte Lebensdauer der Lösungen
		4%Mn-4%Al-Titanleg. 6%Al-4%V-Titanleg. 5%Cr-3%Al-Titanleg.	1- Ätzen in HF-H ₂ SO ₄ , HF-HCl, HF-CrO ₃ oder HF-H ₂ O ₂ Lösungen 2- 2. Schritt des Missel-Verfahrens für die jeweilige Legierung	Chrom Kupfer	weniger Adhäsion	1	Beschränkte Lebensdauer der Lösungen Cr(VI)
Richaud (1956)	58		1- Ätzen in HF-HCl od. HF-HNO ₃ 2- Anodisches Ätzen in 800 ml/l Ethylenglycol + 200 ml/l HF + 100 g/l ZnF ₂ , 20°C, 5 A/dm ² , 20 min	Kupfer Chrom Nickel Kadmium Silver Zinn	nicht reproduzierbar [76]	1	Keine gleichmäßige aktivierte Oberfläche [76] (bessere Adhäsion in der Mitte der Proben) Elektrochemisch
			1- Ätzen in HF-HCl od. HF-HNO ₃ 2- Kathodisches Ätzen in 800 ml/l Ethylenglycol + 200 ml/l HF + 100 g/l ZnF ₂ , 20-25°C, 5-10 min <u>Hintergrund:</u> Entstehung "in-situ" einer Zn-Zwischenschicht	Kupfer Chrom Nickel Kadmium Silver Zinn		1 "in-situ" 2.II.II	Elektrochemische Behandlung
	51	Ti-6Al-4V	Chemisch	Nickel-Sulfamat	30		
			Kathodisch	Nickel-Sulfamat	31		Elektrochemische Behandlung
Beuck-man und Tucker (1957)	65		1- Ätzen in einer zinn- und chloridhaltigen Lösung 2- Beschichten in einer reduzierenden Kupferlösung	Kupfer-Cyanid	-	1 2.II.II	
Slomin (1957)	66		1- Ätzen in HF + HBF ₄ 2- Beschichten mit einer fluoborathaltigen Lösung		-	1 1 "in-situ"	
Fatica (1958)	67		1- Anodisches Ätzen in 800 ml/l Ethylenglycol + 200 ml/l HF + 100 g/l ZnF ₂ , 3,8 A/dm ² , 10 min 2- Kathodisches Ätzen in der gleichen Lös., 2 A/dm ² , 10 min 3- Ätzen in 50 W% HNO ₃ , um den Zinkfilm aufzulösen	Kupfer Chrom Nickel Kadmium Silver Zinn	-	1	Elektrochemische Behandlung
Foisel und Ellmers (1959)	68, 69		Ätzen in CrF ₃ + HCl, 70°C, 3 min				
	51	Rein Titan	Ätzen in CrCl ₃ ·H ₂ O + HF	Nickel-Sulfamat	18		
		Ti-6Al-4V	Ätzen in CrCl ₃ ·H ₂ O + HF	Nickel-Sulfamat	28		
			+ Wärmebehandlung bei 800°C, 3,5 Std.	Nickel-Sulfamat	37		Wärmebehandlung
Lee (1960)	70		Ätzen in 900 ml/l 35 W% HCl + 100 ml/l 40 W% HF + 50 g/l FeCl ₃ , 10-15 s + Wärmebehandlung, 420°C			1 4	Wärmebehandlung

Tabelle A2 (Fortsetzung) Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma.

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Methoden (nach Tab. 5.2)	Nachteile
Halpert (1960)	71		Ätzen in verdünnte HF-Lösung		-	1	
Levy und Romolo (1961)	72	2,8%Cr-1,5%Fe-Titanleg. 2%Cr-2%Fe-2%Mo-Titanleg. Ti-6Al-4V	Dampfstrahlen + chemische Beschichtung + Wärmebehandlung, 845°C, 4Std., in Ar-Atmosphäre	Nickel	schwache Adhäsion [83]	3 1 "in-situ" 4	Wärmebehandlung
Wiesner (1962)	73		"in-situ"-Bildung von alkalischen-halogenen-Komplexen, die das Titan gegen weitere Oxidation schützen und, die im Beschichtungsbad aufgelöst werden			1 2.I	
Finlay (1962)	74		Behandlung in geschmolzenem Zinn od. Aluminium		-	1	
Schmidt (1965)	75		1- Anodisches Ätzen in 2 W% HNO ₃ 2- Anodisches Behandlung im Ni-Watts-Bad	Nickel		1 1 "in-situ"	Elektrochemische Behandlung
	51	Ti-6Al-4V		Nickel-Sulfamat	17		
Lowery (1965)	76	Ti-6Al-4V	Anodisches Ätzen in 875 ml/l Essigsäure + 125 ml/l 48 W% HF, 49°C, 2 A/dm ² , 20-40 min, oder bei RT, längere Behandlungszeit (weniger Verdunstung der Lösung) (Modifikation des Stanley und Brenner-Verfahrens, 1956 [60])	Kupfer Watt's-Nickel Chrom-Sulfat chemisch-Nickel	gute Haftung verbessert mit chemisch-Nickel	1	Die Erreichung einer guten Adhäsion verlangt eine genaue Steuerung des Verfahrens Relativer hohe elektrische Energieverbrauch für die Beschichtung großer Teile, die teilweise als Wärme verloren geht (die Lösung wärmt sich von 49° bis 82 °C)
	51	Ti-6Al-4V	Anodisches Ätzen in 875 ml/l Essigsäure + 125 ml/l 48 W% HF, 2,16 A/dm ² , 20 min	Nickel-Sulfamat	127		
	51	Ti-6Al-4V	Anodisches Ätzen in 875 ml/l Essigsäure + 125 ml/l 48 W% HF, 2,16 A/dm ² , 20 min + Wärmebehandlung, 538°C, 60 min	Nickel-Cobalt	123		
Marshall (1966)	77	4%Al-4%Mn-Titanleg.	1- Ätzen in HCl + 0,05 g/l Chloroplatinsäure, 30°C 2- Ätzen in einer Lösung mit 50 g/l Rochelle-Salz (Tartrat und Zitrat), RT, unter Rührung 3- Kupfer-Tartrat Strike (50 g/l Kupfersulfat + 160 g/l Rochelle-Salz + 50 g/l NaOH), 0,4 A/dm ² , 5 min 4- Spülen in Wasser mit 1 W% Schwefelsäure + Optional: Wärmebehandlung	Nickel		1 2.I 2.II.II	Wärmebehandlung
	51	Ti-6Al-4V	Marshall-Verfahren, ohne Wärmebehandlung	Nickel-Sulfamat	19		

Tabelle A2 (Fortsetzung) Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma.

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Metho-den (nach Tab. 5.2)	Nachteile
Weigel (1966)	79	Ti 99,2% Ti 99,1% Ti-5Al-2,5Sn	Ätzen in 120 g/l Essigsäure + 4 g/l HF, 4-5s <u>Hintergrund:</u> Entstehung eines Fluorid-Films, der im Beschichtungsbad aufgelöst wird	Chrom (aus einem HF-Bad) (nicht geeignet als Zwischenschicht)	gut schlechter bei Ti-7Al-4,5V	1 2.I	Zu kurze Behandlungszeit für große Teile
			1- Ätzen in konz. HCl, 110°C, 5 min (Variation von Hands, 1956 [59]) 2- Nickel Strike, 25°C (ohne Zwischenspülung)	Kupfer Nickel Zink Chrom	gut schlechter bei Ti-7Al-4,5V	1 2.II.II	Sehr starke Wasserstoffentwicklung
Weigel (1966)		Ti 99,2% Ti 99,1% Ti-5Al-2,5Sn	1- Ätzen in einer Kaliumcyanidlösung (ca. 65 g/l), 30°C, 2-3 s 2- Kupfer-Cyanid Zwischenbeschichtung, 45-50°C (ohne Zwischenspülung)	Kupfer Nickel Zink Chrom	gut schlechter bei Ti-7Al-4,5V	1 2.II.II	Zu kurze Behandlungszeit für große Teile
Domnikov (1967)	80	Technisches reines Titan und Legierungen	1- Ätzen in 200-250 ml/l 48 W% HF + 45-50 ml/l 70 W% HNO ₃ , 1-3 min 2- Ätzen in 40 W% H ₂ SO ₄ , 70-80°C, 30-40 min + Optional: Wärmebehandlung <u>Hintergrund:</u> Entstehung eines Titanhydridfilms, der die Haftung begünstigt	Cobalt-Nickel-Legierung		1 2.II.I (4)	
Hänsel (1969)	81	verschiedene Titansorten	Glühung im Wasserstoffstrom, 500°-900°C <u>Hintergrund:</u> Entstehung eines Titanhydridfilms, der die Haftung begünstigt	Kupfer Nickel Platin Silver Gold		1 2.II.I	Gefahr einer Versprödung durch starke Hydridbildung
			Ätzen in 0,5 M HF + 4 M NH ₄ F, 25°C <u>Hintergrund:</u> Entstehung eines Titanhydridfilms, der die Haftung begünstigt			1 2.II.I	
Indira, et. al. (1969)	83		1- Anodisches Ätzen in: 100 g/l NaF + 100 ml/l HCl + 5-100 g/l Oxalsäure + 0,2-10 g/l CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromid), 30-80°C, 1,55-46,5 A/dm ² , 0,5-10 min 2- Nickel-Watt's Strike, 2,2 A/dm ² , 30s <u>Hintergrund:</u> Aufräufung der Oberfläche	Zink Nickel Kupfer Cadmium	Beständig gegen mechanischen und thermischen Behandlungen	1 3 2.II.II	Elektrochemische Behandlung
	51	Ti-6Al-4V		Nickel-Sulfamat	117		

Tabelle A2 (Fortsetzung) Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma.

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Metho-den (nach Tab. 5.2)	Nachteile
Piontelli (1971)	84	Technisches Titan (CONTI-MET 35)	1- Anodisches Ätzen in einer NaOH-Lösung (800 g/l), 25-70°C, 250 A/dm ² , >10 s Hintergrund: Herstellung einer dickeren und reproduzierbaren Oxidschicht (mit KOH nicht gleichmäßig) 2- Elektrolytisches Ätzen mit Wechselstrom (50 c/s) in 18 W% HCl, RT, 220V, 50 A/dm ² , 40-50 s Hintergrund: Aufrauung der Oberfläche (mit KCl od. HClO ₄ -Lösungen keine guten Ergebnissen) (Kathodisches Ätzen uneffektiv)	Nickel		1 3	Titanlegierungen werden ungleichmäßiger geätzt und die Reproduzierbarkeit der Adhäsion wird wegedessen schwach Elektrochemische Behandlung
Henzi, et. al. (1972)	85	Titan und Titanlegierungen	1- Warm Ätzen in 50 W% HCl 2- Titanhydridbildung in 150 g/l NH ₄ F + 15 ml/l HF 3- Stabilisierung der Hydridschicht in 10 ml/l NH ₃ + 10 g/l NH ₄ Cl, pH = 8 - 9 + Wärmebehandlung, 350°-450°C, 10-20 min	Platin Ruthenium- Rhodiumlegierungen (Herstellung von Elektroden)		1 2.II.I 4	Wärmebehandlung
Kendall (1972)	86		Ätzen in einer Lösung aus: 50 g/l Natrium Fluoroborat + 50 g/l NaNO ₃ , 82°C, 5 min			1	
	51	Ti-6Al-4V		Nickel-Sulfamat	17		
	86		Ätzen in einer Lösung aus: Natriumhydroxid, Natriumgluconat und Pyrogallol			1	
	51	Ti-6Al-4V		Nickel-Sulfamat	9		
Hartshorn (1972)	87		1- Ätzen in einer Säure 2- Ätzen in 20 W% HNO ₃ , 83°C, 10 min			1	
	51	Ti-6Al-4V		Nickel-Sulfamat	39		
Hartshorn (1973)	88		1- Ätzen in 50 ml/l Fluoroborsäure + 50 g/l NaNO ₃ , 80°C, 5 min (Desoxydieren) 2- Ätzen in 5 W% HCl, 2 min			1	
	51	Ti-6Al-4V		Nickel-Sulfamat	17		
Turns, et. al. (1975)	89	Ti-6Al-4V	1- Strahlen mit Al ₂ O ₃ 120 mesh, 550-690 kPa 2- Ätzen in 20 V% HNO ₃ + 20 W% Natriumzitat, 70°C, 5 min 3- Chemisch-Nickel Beschichtung, in einer zitrathaltige Lösung	Nickel Kupfer Chrom		3 1 2.II.II	Strahlen
			1- Strahlen mit Al ₂ O ₃ 120 mesh, 550-690 kPa 2- Lose Partikeln abblasen und in Leitungswasser spülen 3- Chemisch-Nickel Beschichtung, in einer zitrathaltige Lösung	Nickel Kupfer Chrom		3 1 "in-situ" 2.II.II	Strahlen

Tabelle A2 (Fortsetzung) Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma.

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Metho-den (nach Tab. 5.2)	Nachteile
Jennings (Pratt-Whitney) (1976)	90		1- Strahlen 2- Reinigen in einer heißen alkalischen Lösung 3- Ätzen in HCl 4- Ätzen in 12 V% HF (70 W%) + 1%V HNO ₃ 5- Anodisches Ätzen in 13 V% HF (70 W%) + 83 V% Essigsäure, 6 min 6- Dünne Nickel Beschichtung 7- Wärmebehandlung vor einer weiteren Beschichtung (480°C, 2 Std)	Nickel		3 1 2.II.II 4	Strahlen Elektrochemische Behandlung Wärmebehandlung
	51	Ti-6Al-4V	1- Anodisches Ätzen in 13 V% HF (70 W%) + 83 V% Essigsäure, 6 min 2- Dünne Nickel Beschichtung 3- Wärmebehandlung vor einer weiteren Beschichtung (480°C, 2 Std)	Nickel-Sulfamat	148		Elektrochemische Behandlung Wärmebehandlung
	51	Ti-5Al-2,5Sn	"	Nickel-Sulfamat	100		"
Guide-book (1977)	91		1- Strahlen mit Eisenmetall Kugeln 2- Chemisch-Kupfer-Sulfat Beschichtung 3- Behandlung in 100 g/l Natriumdichromat + 5g/l Kupfersulfat + 50 ml/l 52 W% HF, 99°C, 1 min			3 2.II.II 1	Strahlen
Ruben (1978)	92		1- Ätzen in 70 g/l (NH ₄) ₂ F ₂ + 6 g/l NH ₄ F, RT, 70 s 2- Kathodisches Ätzen in einer H ₂ SO ₄ -Lösung mit 1 W% H ₃ PO ₄ , 1 A/dm ² , 10 min <u>Hintergrund</u> : Entstehung einer Hydridschicht 3- Nickel-Sulfat Strike	Nickel		1 2.II.I 2.II.II	Elektrochemisch
Indira, et. al. (1979)	93	Rein Ti Ti-6Al-4V	Ätzen "in-situ" im chlorid- und fluoridhaltigen Chemisch-Nickel Beschichtungsbad, bei 90°C	Nickel Kupfer Chrom Zinn	gut (Biegetest, Schweißbarkeit, Bohrtest)	1 "in-situ"	Schwer steuerbares Verfahren
Ionitech	94		<i>Tionic</i> (Eigentumsverfahren, Details nicht bekannt) (HCl-Ätzen) - Ionitech Laboratories (Chappaqua, New York) <u>Hintergrund</u> : Entstehung von einem TiH ₂ -Film			1 2.II.I	
	51	Ti-6Al-4V		Nickel-Sulfamat	131		
Dini und Johnson (1980)	51	Ti-6Al-4V	Anodisches Ätzen in Methanol + 25 ml/l HCl + 25 ml/l HF	Nickel-Sulfamat	12	1	Elektrochemisch
			Anodisches Ätzen in Methanol + 25 ml/l HCl + 25 ml/l HF + Marshall		16	1 2.I 2.II.II	Elektrochemisch
			Anodisches Ätzen in 0,5 mol HF + 2 mol NH ₄ F, RT, 1 min		119	1	Elektrochemisch
			Lowery + Kendall 1		23	1	Elektrochemisch
			Ätzen in konz. HCl + 500 g/l ZnCl ₂ , 82 °C, 60 min		17	1	Elektrochemisch Zu aggressive Lösung Schnelle Badzersetzung
			Anodisches Ätzen in konz. HCl + 550 g/l ZnCl ₂ , 82 °C, 25 A/dm ² , 8 min		126	1	Elektrochemisch Zu aggressive Lösung Schnelle Badzersetzung

Tabelle A2 (Fortsetzung) Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma.

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Methoden (nach Tab. 5.2)	Nachteile
Dini und Johnson (1980)	51	Ti-6Al-4V	Ätzen in konz. HCl + 250 g/l CrCl ₃ , 82 °C, 30 min		52	1	Elektrochemisch Zu aggressive Lösung Schnelle Badzersetzung
			Anodisches Ätzen in konz. HCl + 250 g/l CrCl ₃ , 82 °C, 30 min		266	1	Elektrochemisch Zu aggressive Lösung Schnelle Badzersetzung
			1- Ätzen in HCl 2- Chrom Beschichtung		55	1 2.II.II	
			1- Ätzen in HCl 2- Chrom Beschichtung + Wärmebehandlung, 800°C, 1 Std.		25	1 2.II.II 4	Wärmebehandlung
			Dirrekt Chemisch-Nickel		16	1 "in-situ"	
			Dirrekt Chemisch-Nickel + Wärmebehandlung, 800°C, 1 Std.		38	1 "in-situ" 4	Wärmebehandlung
			Anodisches Ätzen in 37 W% HCl, 82°C, 10-100 A/dm ² , 5-10 min		159 299 192 160	1	Elektrochemisch Zu aggressive Lösung Schnelle Badzersetzung
			Lowery + Hartshorn		23	1	Elektrochemisch
			Anodisches Ätzen in 250 g/l CuCl ₂ + HCl, 85°C, 30 A/dm ² , 15 min		161	1	Elektrochemisch Zu aggressive Lösung Schnelle Badzersetzung
			Anodisches Ätzen in 500 g/l LiCl		45	1	Elektrochemisch
			Anodisches Ätzen in 300 g/l NaCl		-	1	Elektrochemisch
			<i>Tionic</i> + Wärmebehandlung 538°C, 2 Std.		77	1, 4	Wärmebehandlung
			<i>Tionic</i> + Wärmebehandlung 800°C, 1 Std.		69	1, 4	Wärmebehandlung
			Anodisches und kathodisches Ätzen in Trichloroessigsäure		-	1	Elektrochemisch
			Anodisches Ätzen in FeCl ₃ , 85°C, 20 A/dm ² , 5 min		159	1	Elektrochemisch Zu aggressive Lösung Schnelle Badzersetzung
			1- Anodische Ätzen in Fluorboratlösungen aus Ni, Cu, Sn-Pb 2- Anodische Ätzen in Milchsäure		-	1	Elektrochemisch
			Gardam Sulfat-Nickel Strike anodisch, dann kathodisch		16	1 "in-situ"	Elektrochemisch
			Sulfamat-Nickel Strike anodisch, dann kathodisch		12	1 "in-situ"	Elektrochemisch
			1- Anodisches Ätzen in Essigsäure + HF 2- Kathodisches Ätzen in einer Kupfer-Cyanid Lösung		- (Blasen)	1 1 "in-situ"	Elektrochemisch
			Anodisches Ätzen in 5 g Iod in 250 ml Methanol		94	1	Elektrochemisch
Anodisches und dann kathodisches Ätzen in NiSO ₄ + HF		35	1 "in-situ"	Elektrochemisch			
Anodisches Ätzen in 100 g/l NaOH		15	1	Elektrochemisch			
Kathodisches Ätzen in 2 g/l NaOH		14	1	Elektrochemisch			

Tabelle A2 (Fortsetzung) Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma.

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haffestigkeit [N/mm ²]	Methoden (nach Tab. 5.2)	Nachteile
Dini und Johnson (1980)	51	Ti-6Al-4V	1- Gold Beschichtung (2,5 µm) 2- Wärmebehandlung in Vakuum, 800°C, 30 min		31	4	Wärmebehandlung
		Ti-5Al-2,5Sn	"		0	"	Wärmebehandlung
		Ti-5Al-2,5Sn	Lowery + Anodisches Ätzen in HCl		145	1	Elektrochemisch
		beta Ti	Anodisches Ätzen in CrCl ₃ ·6H ₂ O		101 195 139	1	Elektrochemisch
		Ti-5Al-2,5Sn	"		25	"	Elektrochemisch
		Ti-6Al-6V-2,5Sn	"		136	"	Elektrochemisch
		Ti-6Al-6V-2,5Sn	Anodisches Ätzen in 37 W% HCl		164	1	Elektrochemisch Zu aggressive Lösung Schnelle Badzersetzung
GB-PS 1307649			1- Nassstrahlen 2- Beizen 3- Ätzen in Essigsäure + HF + Wärmebehandlung		-	3 1 4	Strahlen Wärmebehandlung
US 3,891,456			1- Al ₂ O ₃ Nassstrahlen 2- Ätzen in einer sauren fluoridhaltigen Lösung		nicht ausreichend [Thoma]	3 1	Strahlen
DE 2 315 081			Ätzen in HNO ₃ + HF			1	
DE 2 229 897			Ätzen in HNO ₃ + HF + Siliziumsäure		keine Verbesserung [Thoma]	1	
DE 1 210 657			Ätzen in HNO ₃ + HF			1	

Tabelle A2 (Fortsetzung) Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur vor Thoma.

A3 Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur nach Thoma

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Methoden (nach Tab. 5.2)	Nachteile	Ziel
Turner (1983)	95	Titan und Titanlegierungen	Ätzen in 600-800 g/l Dimethylformamid + ca. 50 g/l HF + 0-10 g/l NH ₄ F ₂ , RT <u>Hintergrund:</u> Entstehung eines grauen Films, der eine Bindung zwischen Substrat und Werkstoff begünstigt	Nickel-Kupfer		1 2.II	Toxizität des Dimethylformamids	hohe Haftfestigkeit
Hills und Landon (1987)	96	refraktorisches Metalle	1- Optionales abrasive Strahlen 2- Ätzen in 50 W% HF + 5 W% HNO ₃ 3- Ni-Sulfat Strike + Wärmebehandlung bei 700°C in der Abwesenheit von Luft	Nickel		(3) 1 2.II.II 4	Strahlen Wärmebehandlung	hohe Haftfestigkeit
Temprano und Artéro (1988)	97	T40 Titan	1- Ätzen in konz. H ₂ SO ₄ bei 30-80°C, 30 s bis 5 min 2- Ni-Zwischenschicht	Nickel, Gold, Silber, Kupfer, etc.		1 2.II.II		hohe Haftfestigkeit
Okubo und Ito (1988)	98		Elektrochemisches Ätzen mit Wechselstrom in einem alkalischen oder sauren elektrolytischen Bad mit direkter Beschichtung (unlösliche Elektrode)			1 "in-situ"	Elektrochemische Behandlung	feiner Glanz
Witte (1989)	99		1- Optional: Trockenes Strahlen mit Al ₂ O ₃ 2- Ätzen in 40-60 V% HCl mit Agitation 3- Nickel-Strike von einem diluieren sauren Bad: 285-315 g/l NiCl ₂ + 1-2 V% HCl + 0,3 g/l Fe ³⁺ , 1,1-1,6 A/dm ²	Zink		3 1 2.II.II	Strahlen für bessere Ergebnisse	hohe Haftfestigkeit
Rothschild (1990)	100	Titan und Titanlegierungen	1- Ätzen in 50 V% HCl, 15 min 2- Ätzen in 1-10 V% konz. HF + 27-33 V% konz. HNO ₃ 3- Ätzen in 84-90 V% Essigsäure + 10-16 V% von 49 V% HF + 17 g/l Ti-Ionen oder, Anodisches Ätzen in Essigsäure + HF, RT, 1-2 A/dm ² <u>Hintergrund:</u> Entstehung einer Titanfluorid-Schicht 4- Nickel-Strike in 10-12 V% HCl + ca. 240 g/l NiCl ₂ ·5H ₂ O + Wärmebehandlung bei ca. 440°C, 60-65 min	Chemisch-Ni		1 2.I	Wärmebehandlung	hohe Haftfestigkeit
Jings-huang, Z., et. al. (1990)	101-103	rein Titan	1- Ätzen in 50-70 ml/l 40 W% HF + 50-100 ml/l 65 W% HNO ₃ + 100-200 ml/l 30 W% H ₂ O ₂ , RT, 5-10 min 2- Ätzen in 500 ml/l 37 W% HCl + 10-20 ml/l 15-20 W% TiCl ₃ + 1-2 g/l Additiv (Sulphonsäure + Sulphonsäureamid), RT <u>Hintergrund:</u> Entstehung eines Titanhydridfilms	Kupfer, Nickel	33 ("Drawing Test")	1 2.II.I	Nur für rein Titan	minimale Aufrauung der Oberfläche

Tabelle A3 Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur nach Thoma.

Autor des Verfahrens (Jahr)	Quelle	Werkstoff	Verfahren	Beschichtung	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Methoden (nach Tab. 5.2)	Nachteile	Vorteile
Jings-huang, Z., et. al. (1990)	101-103	Titanlegierungen	1- Ätzen in 50-70 ml/l 40 W% HF + 50-100 ml/l 65 W% HNO ₃ + 100-200 ml/l 30 W% H ₂ O ₂ , RT, 5-10 min 2- Ätzen in 400-600 ml/l Dimethylformamid + 100-150 ml/l 40 W% HF + 2-3 g/l Additiv: Gemisch von aromatischen Verbindungen, RT <u>Hintergrund:</u> Entstehung eines Titanhydridfilms	Kupfer, Nickel	33 ("Drawing Test")	1 2.II.I	Toxizität des Dimethylformamids	minimale Aufrauung der Oberfläche
Fornwalt, et.al. (1992)	104	Titanlegierungen mit refraktori-schen Elementen	1- Ätzen in 4-6 V% von 70% HF+ 94-96 V% von 35-38% HCl, RT, 10-20 s 2- Optionales anodisches Ätzen in 11-15 V% 70%HF + 81-85 V% Eisessig + 2-6 V% Wasser, 1,4 A/dm ² , 6 min + Wärmebehandlung, 400°C, 4 Std.	Nickel-Sulfamat	47 ("Lap Sher Test")	1 4	Wärmebehandlung	hohe Haftfestigkeit
Scholze, et.al. (1993)	105	Titan und Titanlegierungen	1- Anodisches Ätzen in 100 ml/l H ₂ SO ₄ , 30 V 2- Kathodisches Ätzen in 500 ml/l H ₂ SO ₄ , 5 A/dm ² 3- Ultraschall Behandlung, 20 kHz, 2 min	Gold	keine Risse oder Blasen beim Biegetest	1		minimale Aufrauung der Oberfläche
Hashimo-to (1994)	106		1- Ätzen in einer reduzierenden Lösung aus 5 g/l NaBH ₄ + 50 g/l NH ₄ F, 3 min 2- Ätzen in 10 V% H ₂ SO ₄ , 1 min	Platin bis 1,5 µm dick	Genug um eine Ablät-terung zu verhindern	1		gleichmäßige dünne Beschichtungen (für Elektroden)
Pushpava-nam und Natajara (1994)	107		Ätzen in 30 ml/l HCl + 1 g/l NaF + 5 ml/l Essigsäure, 30°C, 30 min <u>Hintergrund:</u> Entstehung eines Titanhydridfilms	Platin bis 8 µm dick		1 2.II.I	Notwendigkeit einer Wärmebehandlung für dickere Schichten	gleichmäßige dünne Beschichtungen (für Elektroden)

Tabelle A3 (Fortsetzung) Beschreibung der Aktivierungsverfahren entsprechend der Literatur nach Thoma.

A4 Untersuchte Titanlegierungen (Chemische Zusammensetzung)

Zusammensetzung in W%	Legierungen		
	Ti-6Al-4V (Ti64) AMS 4928	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti6242) AMS 4919	Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr- 0,7Nb-0,5Mo-0,35Si- 0,06C (IMI834)
Al	5,50 – 6,75	5,50 – 6,50	5,60 – 6,00
V	3,50 – 4,50	-	-
Sn	-	1,80 – 2,20	3,80 – 4,20
Zr	-	3,60 – 4,40	3,20 – 3,80
Mo	-	1,80 – 2,20	0,40-0,60
Fe	Max, 0,30	Max, 0,10	Ma, 0,02
Si	-	-	0,30 – 0,40
Nb	-	-	0,60 – 0,80
C	Max, 0,08	Max, 0,05	0,04-0,08
N	Max, 0,05	Max, 0,05	Max, 0,010
O	Max, 0,20	Max, 0,15	0,08 – 0,13
H	Max, 0,0125	Max, 0,0125	Max, 0,010

Tabelle A4 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Titanlegierungen (gemessen nach ASTM E 120, ASTM E 1409 für O und ASTM E 1447 für H).

A5 Beschreibung der untersuchten Titanlegierungen bzgl. deren Einsatz im Triebwerksbau

Legierung	Beschreibung	Dichte [g/cm ³]	Festigkeit (R _m) [MPa]	Max, Dauereinsatz- temperatur [°C]
Ti64	Zweiphasige (α + β)-Titanlegierung Globulares Gefüge, 15-45% Primär-Alpha	4,43	900	ca, 300
Ti6242	Zweiphasige near- α -Titanlegierung Globulares Gefüge, 15-45% Primär-Alpha	4,54	930	ca, 480
IMI834	Zweiphasige near- α -Titanlegierung Globulares Gefüge, 5-25% Primär-Alpha	4,55	1000	ca, 550

Tabelle A5 Eigenschaften der Titanlegierungen bzgl. deren Einsatz im Triebwerksbau [127].

A6 Angewendeter Nickel-Sulfamat-Elektrolyt

Substanz	Konzentration
Ni(H ₂ NSO ₃) ₂ -Lös. (50 W%)	630 ml/l
NiCl ₂ · 6H ₂ O	5 g/l
Ni, gesamt	100 g/l
H ₃ BO ₃	40 g/l
Netzmittel	0,2 – 0,5 W%
pH-Wert	3,8 – 4,0

Tabelle A6 Zusammensetzung des angewendeten Nickel-Sulfamat-Elektrolyten.

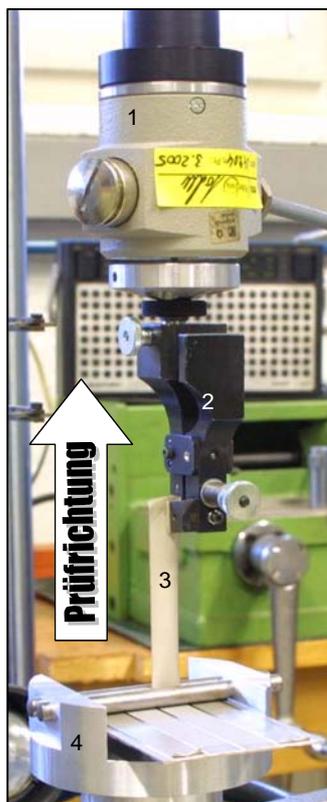
A7 Aufbau des Abziehtests

Abb. A7 Prüfvorrichtung des Abziehtests.

- Legende:
- 1 – Kraftmessdose
 - 2 – Haltevorrichtung
 - 3 – Prüfstreifen
 - 4 – Einspannvorrichtung

A8 Vorversuche mit der HSO-Aktivbeizlösung

Vers.-Nr.	HSO-Aktivbeizen ($\text{HBF}_4 + \text{NaNO}_3$) pH = 1,7-1,8	Aktivierung in 50%- H_2SO_4 , T = 50°C
1	T = 70°C, 10 Min	5 s
2	T = 50°C, 10 Min	5 s
3	"	10 s
4	"	10 s + Bewegung
5	"	In HF/ HNO_3 -Mischungen, RT
6	"	keine
7	T = 50°C, 15 Min	10 s
8	T = 50°C, 10 Min + Bewegung	"
9	Vers. 3 + T = 50°C, 5 Min	"

Tabelle A8 Beschreibung der Vorversuche mit der HSO-Aktivbeizlösung.

A9 Vorversuche mit der HSO-Aktivbeizlösung, mit Vorätzen

Vers.-Nr.	Metallabtrag beim Vorätzen [μm]	Qualitative Beurteilung des Abziehtests
10	5	0
11	10	0+
12	14	++
13	14	+
14	16	++
15	19	+

Tabelle A9 Metallabtrage bzgl. des Vorätzens bei den Vorversuchen mit der HSO-Aktivbeizlösung und Ergebnisse der qualitativen Abziehtests. (Vorversuche nach dem Versuch Nummer drei, s. Tabelle A8, und mit Vorätzen in HF- HNO_3 -Lösungen).

Legende:

- 0 sehr schlecht (die Beschichtung blättert ganz leicht ab)
- + schlecht
- ++ mittelmäßig
- +++ gut

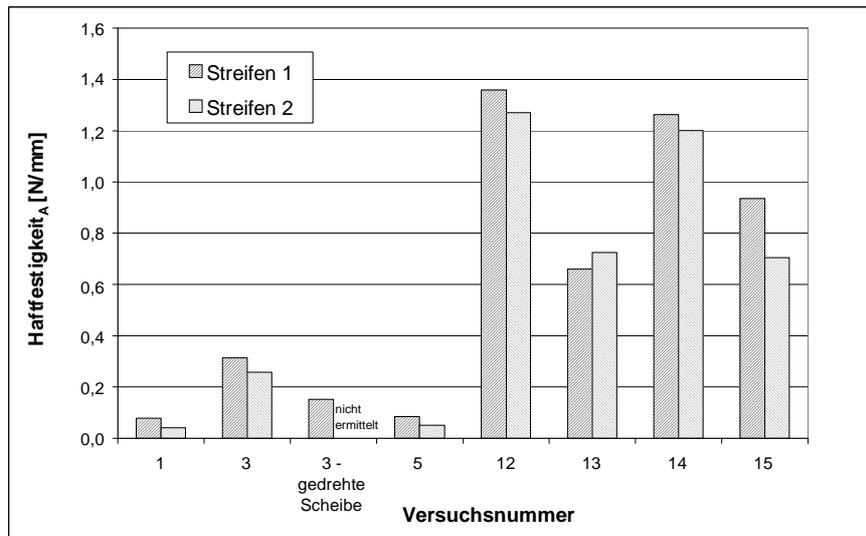
A10 Quantitative Abziehtests bei den Vorversuchen mit der HSO-Aktivbeizlösung

Abb. A10 Haftfestigkeit_A der aufgetragenen Beschichtung nach verschiedenen Vorbehandlungen mit der HSO-Aktivbeizlösung (die Versuchsnummer entsprechen der Behandlungen in Anhang A8 und A9).

Der Abziehtest des Versuchs Nummer fünf entspricht der Aktivierung mit der Lösung: 400 g/l HNO₃ + 5 g/l HF, bei einer Behandlungszeit von fünf Minuten.

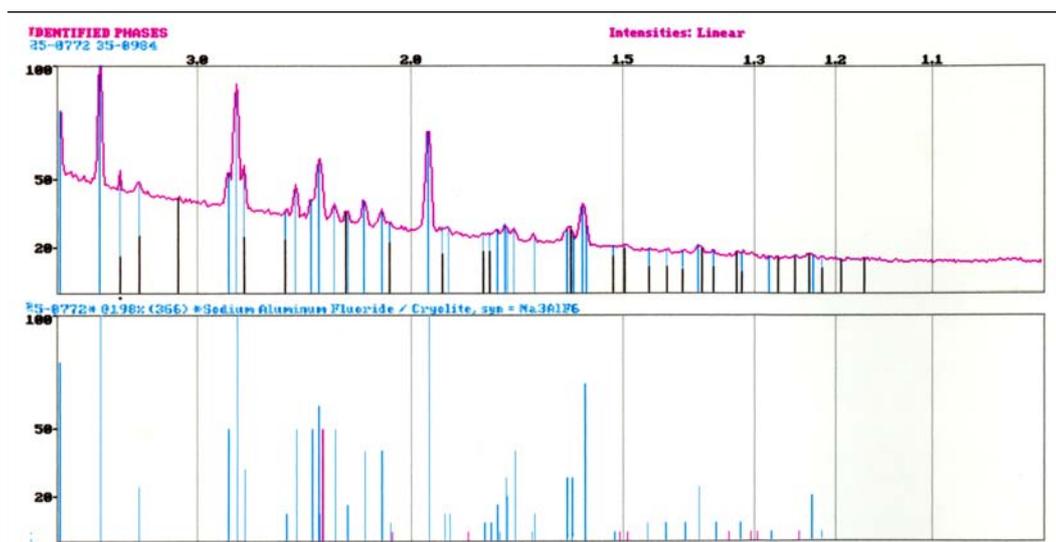
A11 Röntgenbeugungsanalyse (X-Ray-Diffraktogramm-Analyse) der beim Aktivbeizen gebildeten Kristallschicht

Abb. A11 X-Ray-Diffraktogramm der beim Aktivbeizen gebildeten Kristallschicht im Vergleich zum Diffraktogramm des Kryoliths (X-Achse: Netzebenenabstände der Kristalle; Y-Achse: Intensität). (Blaue Linien: übereinstimmende Linien).

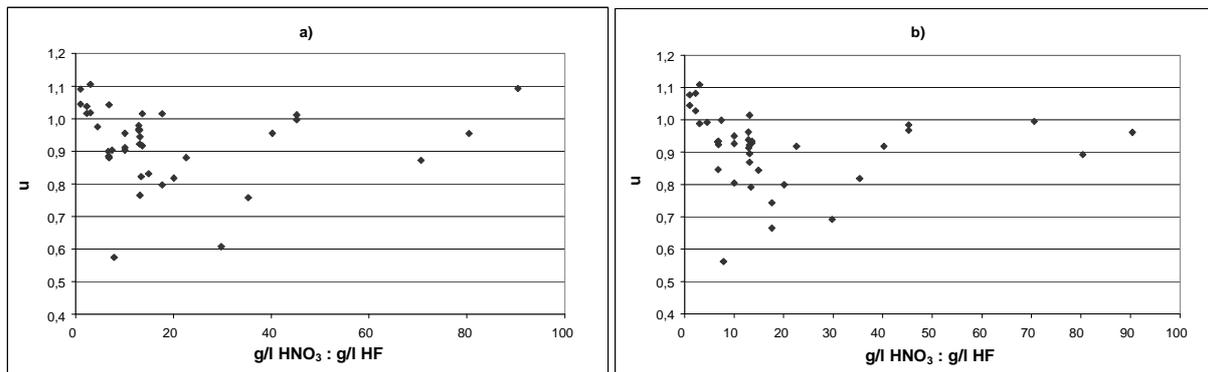
A12 Abhängigkeit des Exponenten u mit der Lösungskonzentration

Abb. A12.1 Abhängigkeit des Exponenten u von dem Verhältnis der Konzentration von Salpetersäure zu der Konzentration von Fluorwasserstoffsäure. a) Der Exponent u wurde mittels "Curve Expert 1.3" ermittelt. b) Der Exponent u wurde mittels "Microsoft Excel" ermittelt.

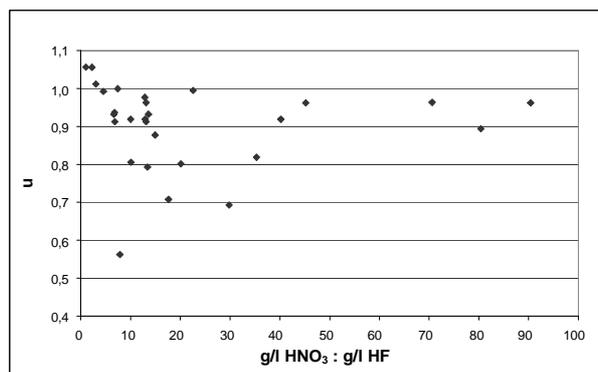


Abb. A12.2 Abhängigkeit des Exponenten u von dem Verhältnis der Konzentration von Salpetersäure zu der Konzentration von Fluorwasserstoffsäure. Der Exponent u wurde aus den Anstiegen der logarithmischen Darstellungen (s. Anh. A14) ermittelt.

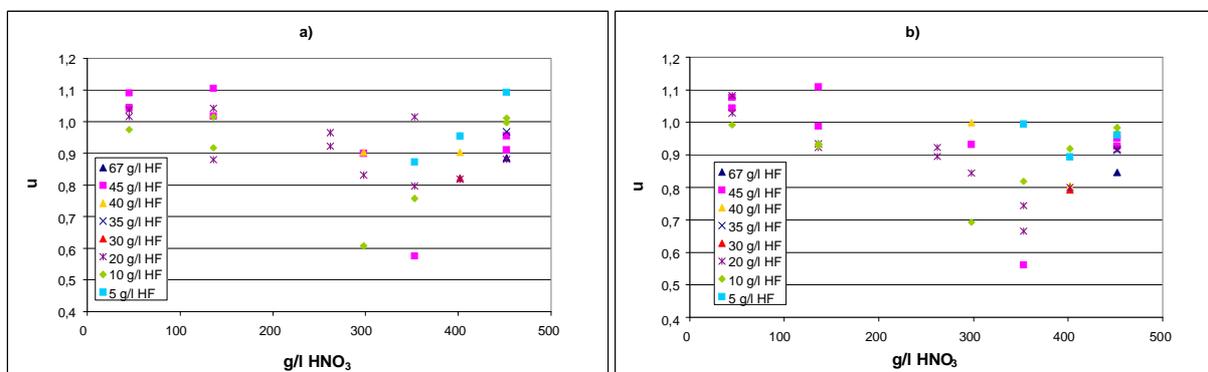


Abb. A12.3 Abhängigkeit des Exponenten u von der Konzentration von Salpetersäure. a) Der Exponent u wurde mittels "Curve Expert 1.3" ermittelt. b) Der Exponent u wurde mittels "Microsoft Excel" ermittelt.

Da die u-Werte-Unterschiede zwischen $g/IHNO_3 : g/IHF > 3$ und $g/IHNO_3 : g/IHF \leq 3$ durch beobachtete Aktivierungs- (Wasserstoffentwicklung) und Passivierungsphänomene erklärbar sind, wurden diese Unterschiede bei der Bestimmung von u wahrgenommen.

Bei Salpetersäurekonzentrationen zwischen 300 g/l und 400 g/l ist u deutlich niedriger als 1. Bei diesen Konzentrationen geht man mit der Zeit – aufgrund einer Erhöhung der Titanionenkonzentration in der Lösung – von einem leicht oxidierten Oberflächenzustand (typisch von niedrigen Salpetersäurekonzentrationen) zu einem hoch oxidierten Oberflächenzustand (typisch von hohen Salpetersäurekonzentrationen) (s. Abb. 6.2) aus. Jedoch wurde für alle $g/IHNO_3 : g/IHF > 3$ ein Mittelwert berechnet, um das Modell zu simplifizieren.

A13 Titanabtrag beim Vorätzen in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration

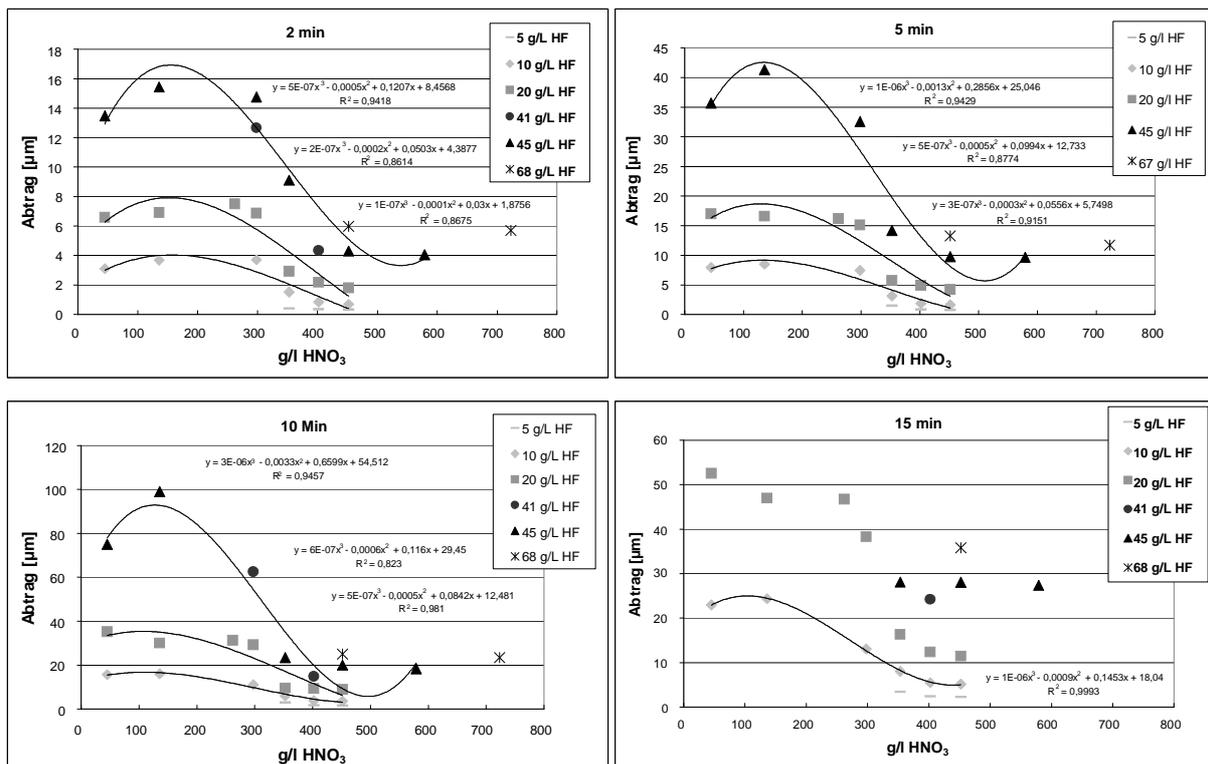


Abb. A13 Metallabtrag nach 2, 5, 10 und 15 Minuten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bei verschiedenen Flusssäurekonzentrationen.

Die Funktionen, die diese Abhängigkeiten definieren, sind im Kapitel 6.1.6 diskutiert.

A14 Logarithmische Darstellungen der Kinetik des Ätzens in HF/HNO₃-Lösungen

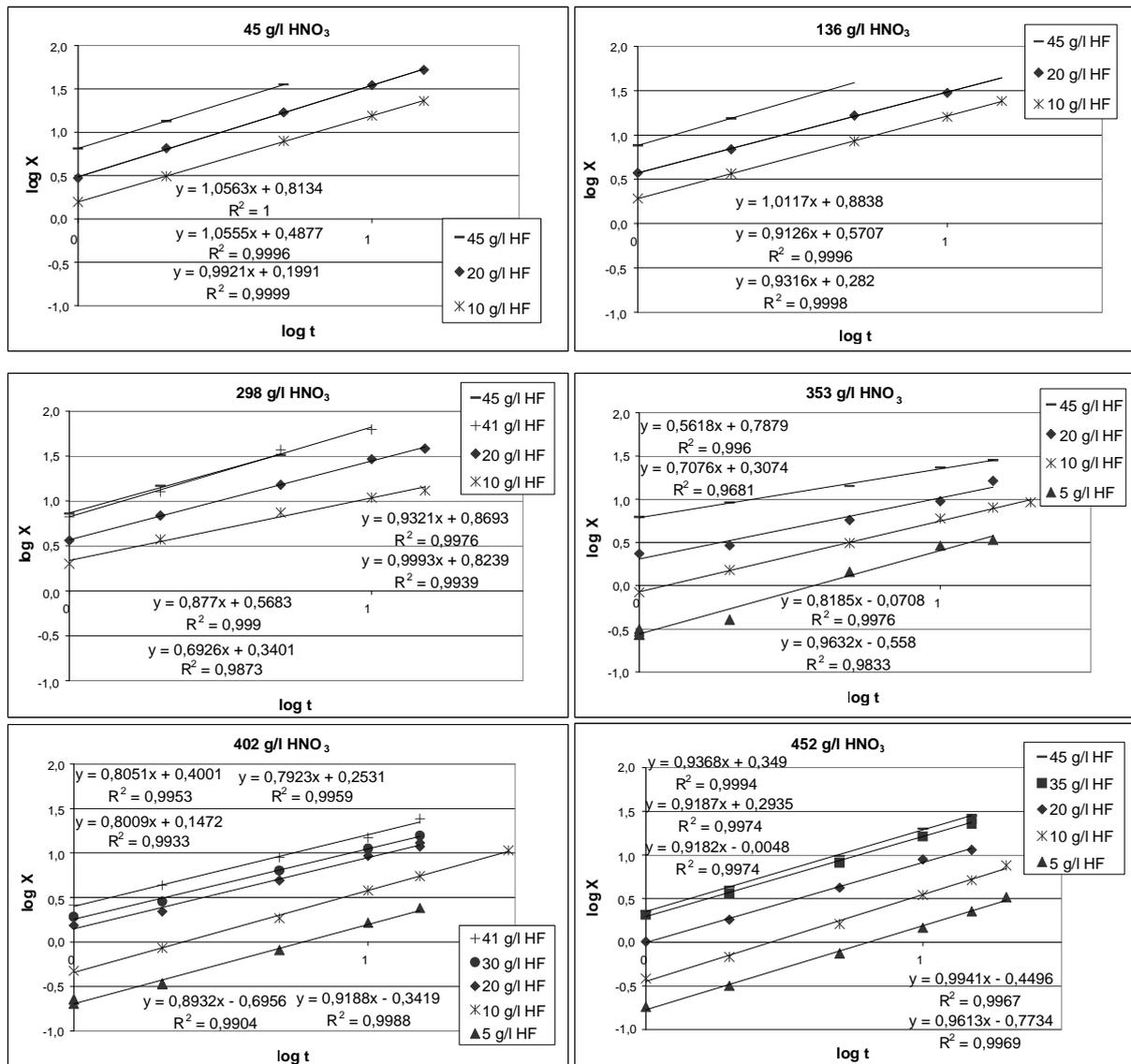


Abb. A14.1 Bestimmung des Parameters u, der die Abhängigkeit des Metallabtrages beim Vorätzen von der Zeit definiert.

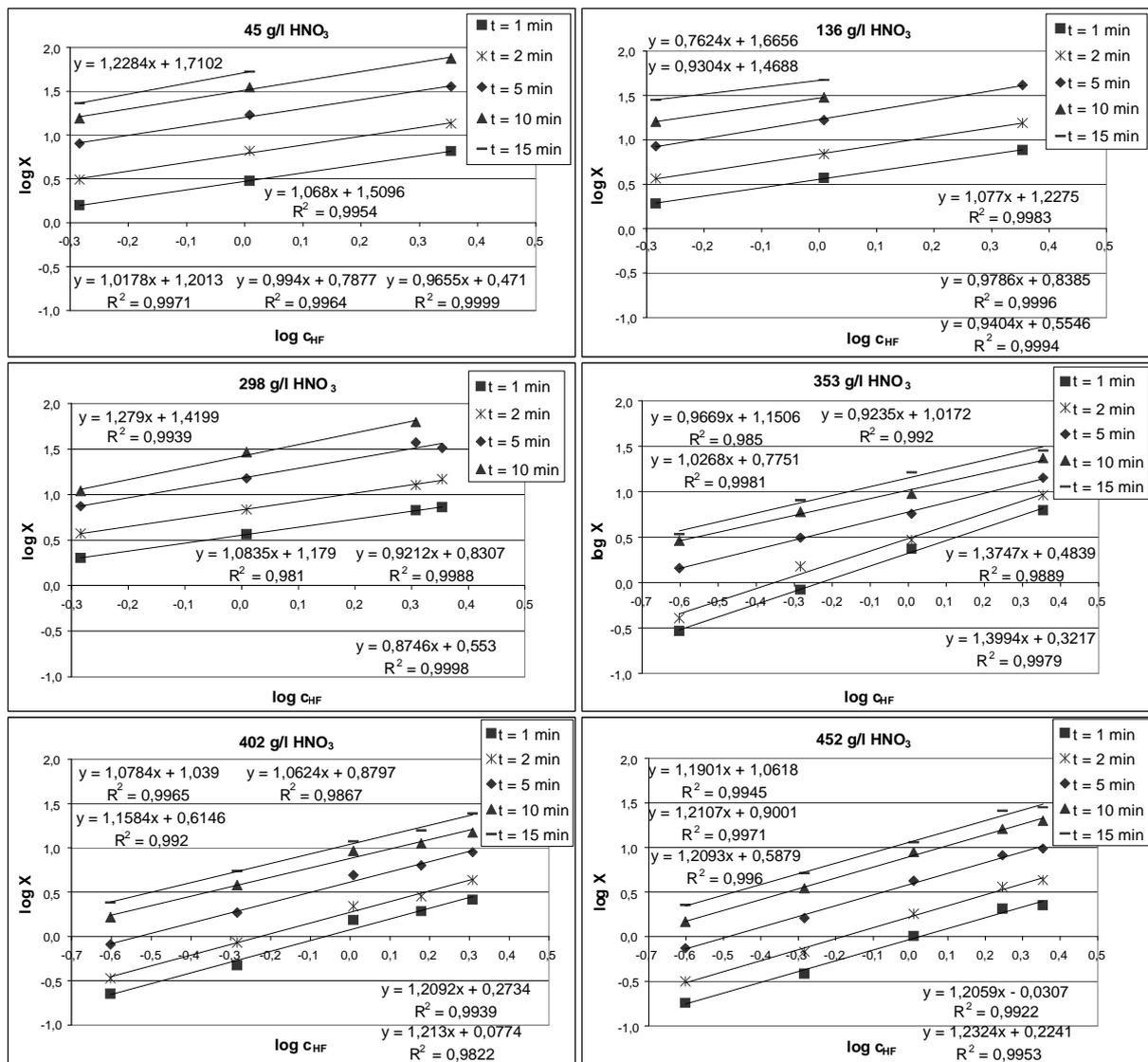


Abb. A14.2 Bestimmung von m' (Reaktionsordnung des Metallabtrages beim Vorätzen bzgl. der Flusssäurekonzentration).

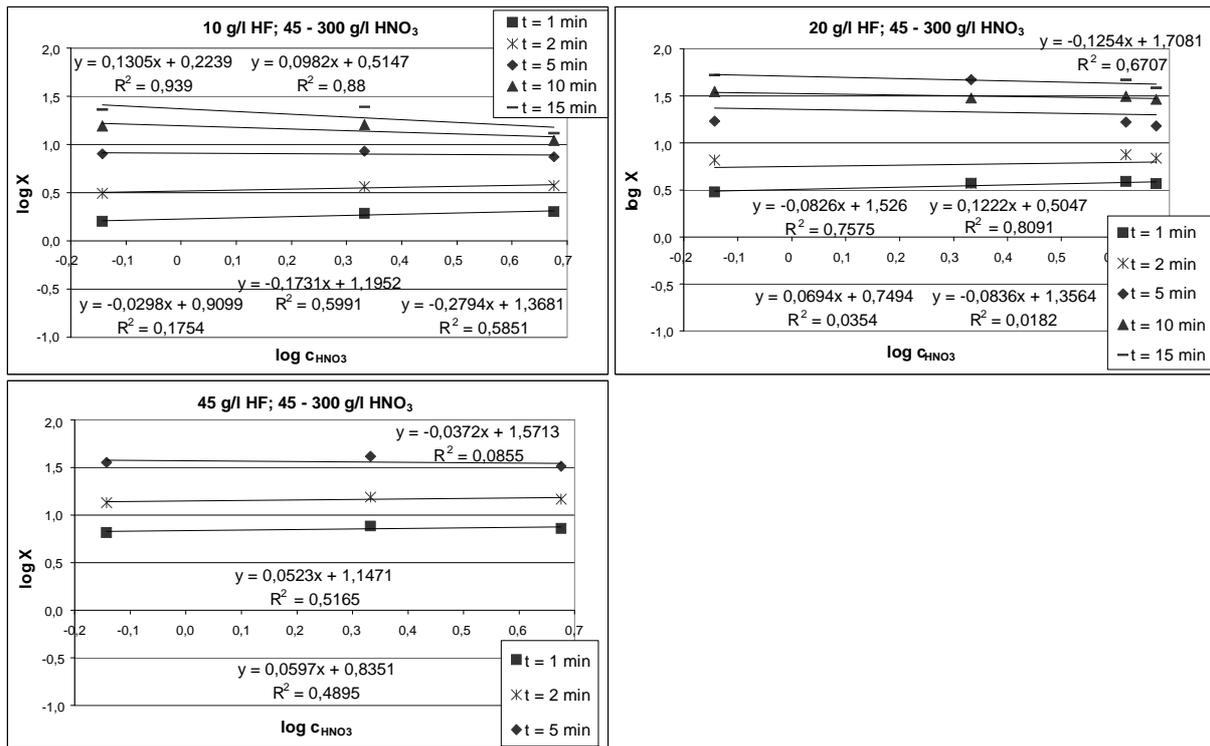


Abb. A14.3 Bestimmung von n_1' (Reaktionsordnung des Metallabtrages beim Vorätzen bzgl. der Salpetersäurekonzentration, für $C_{HNO_3} = 45 - 300$ g/l).

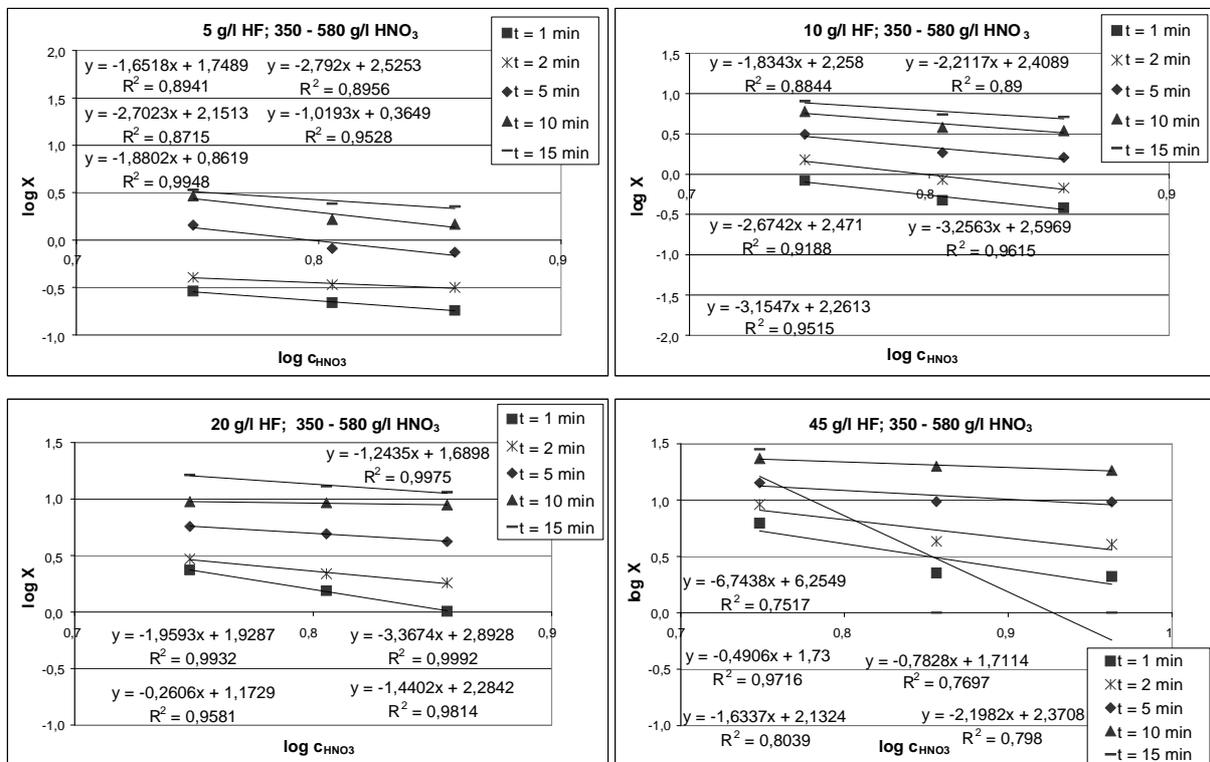


Abb. A14.4 Bestimmung von n_2' (Reaktionsordnung des Metallabtrages beim Vorätzen bzgl. der Salpetersäurekonzentration, für $C_{HNO_3} = 350 - 580$ g/l).

A15 Auflösungspotenzial des Titans (Ti64) beim Vorätzen in Abhängigkeit von der Behandlungszeit

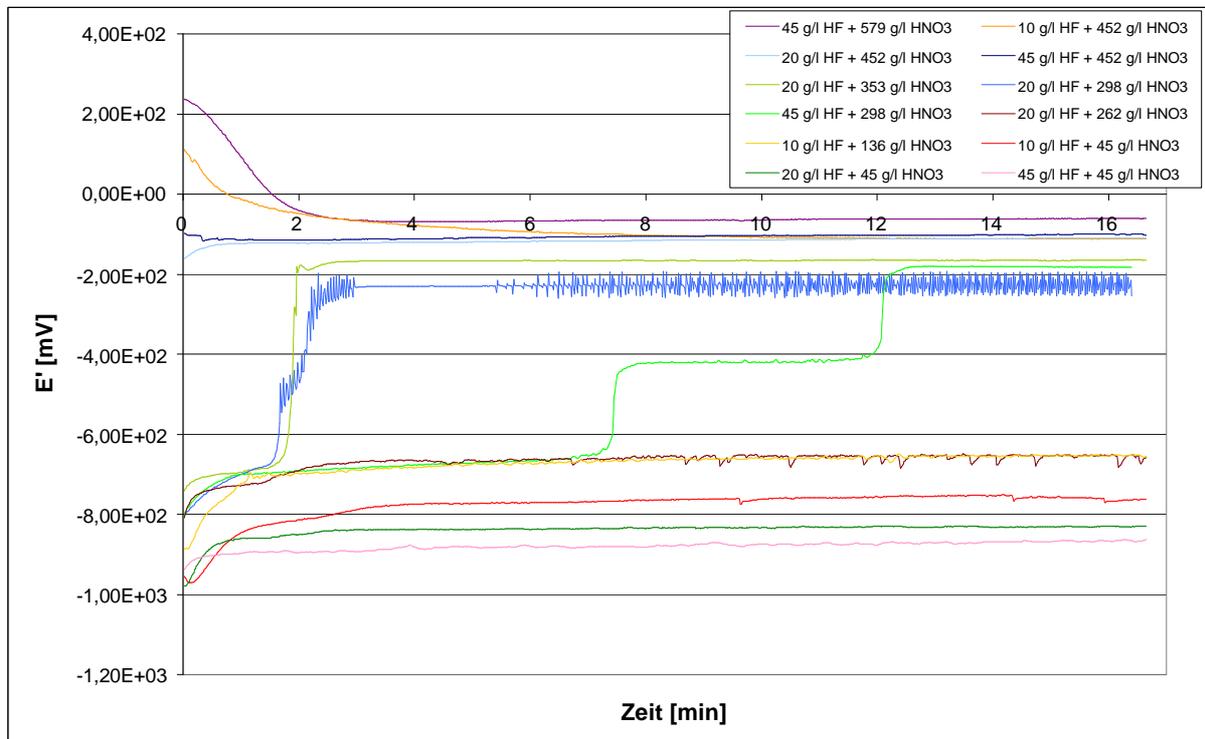


Abb. A15 Auflösungspotenzial des Titans (Ti64) in HF/HNO₃-Ätzlösungen ohne Strömung, bei 20°C, mit wachsender Behandlungszeit.

A16 REM Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in der HSO-Aktivbeizlösung, bei verschiedenen Arbeitsbedingungen

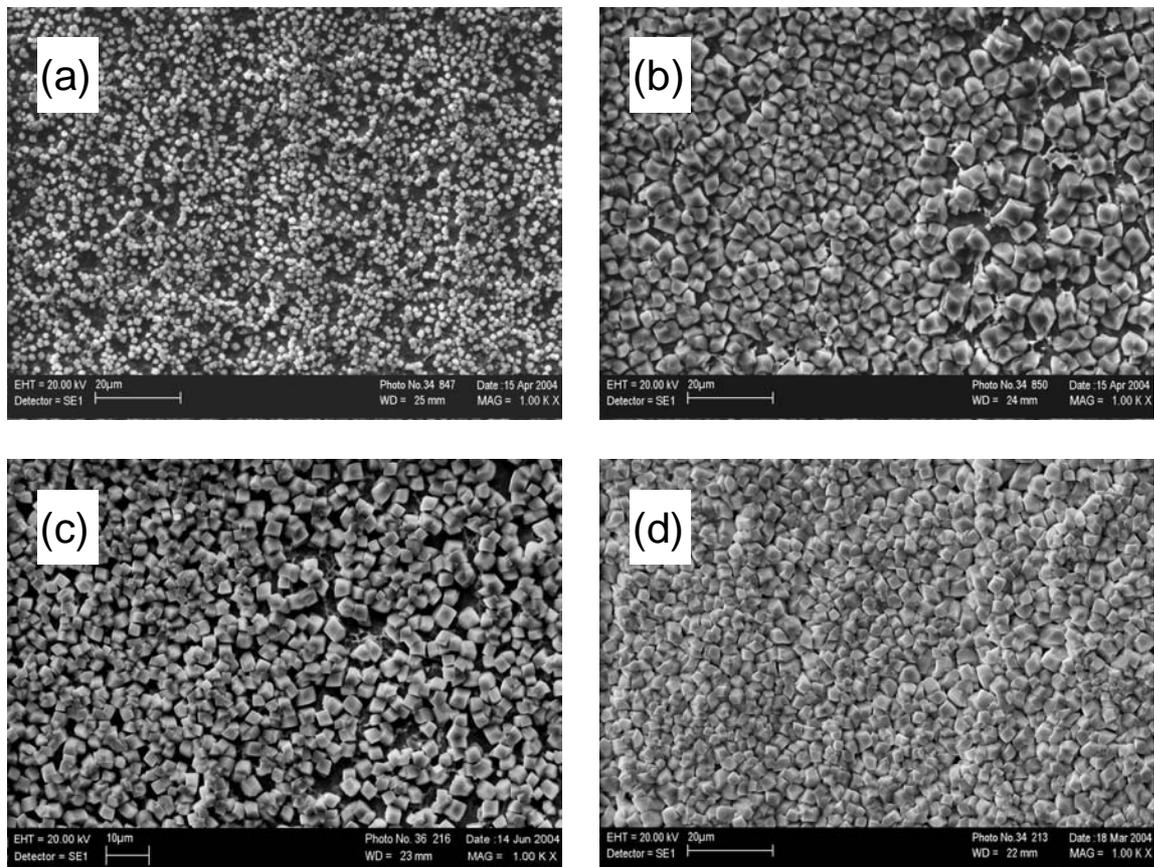


Abb. A16.1 REM Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in der HSO-Aktivbeizlösung, bei 50°C, bei verschiedenen Behandlungszeiten: a) 1 min, b) 5 min, Stelle 1, c) 5 min, Stelle 2, d) 10 min.

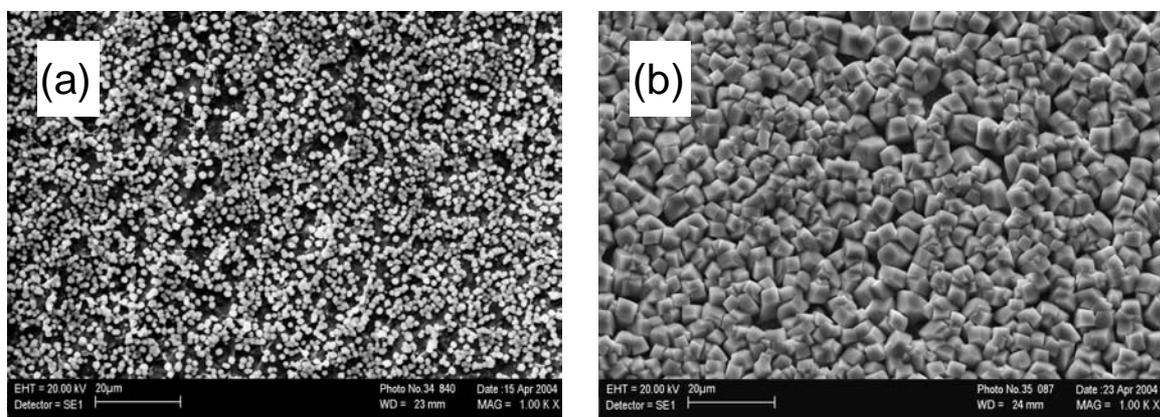


Abb. A16.2 REM Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in der HSO-Aktivbeizlösung nach 10 min Behandlung, a) bei 20 °C und b) bei 70 °C.

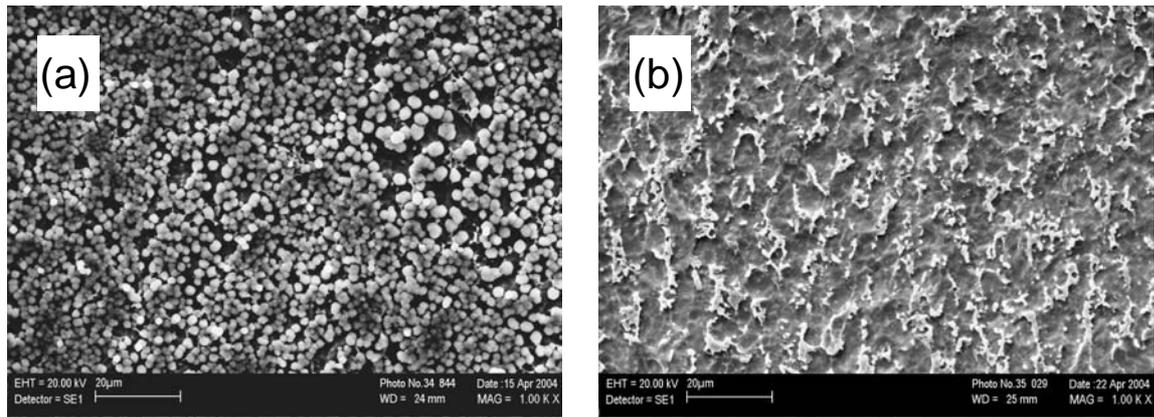


Abb. A16.3 REM Aufnahmen von aktivbeizten Ti64-Blechen in der HSO-Aktivbeizlösung, bei 20°C, 20 min. a) Mit Kristallschicht. b) Nach Auflösung der Kristallschicht.

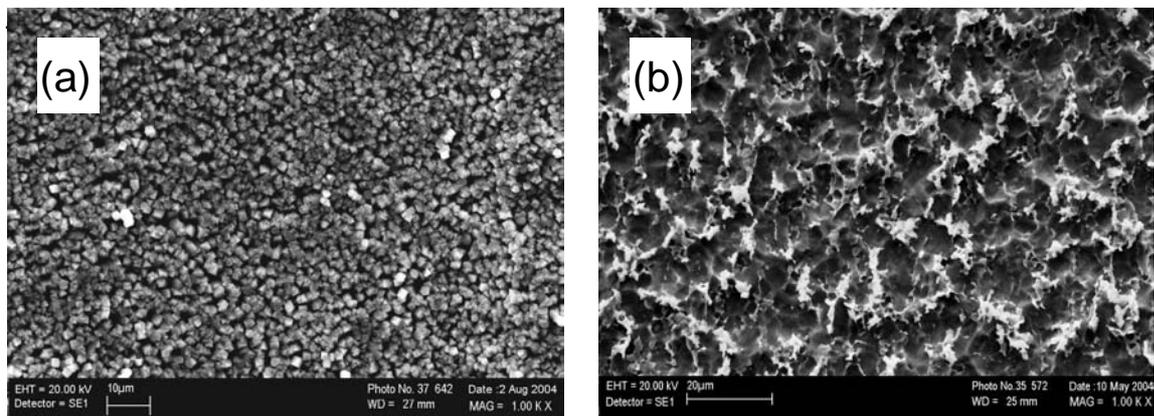


Abb. A16.3 REM Aufnahmen von aktivbeizten Ti64-Blechen in der HSO-Aktivbeizlösung, bei 50°C, unter 150 min⁻¹, 10 min. a) Mit Kristallschicht. b) Nach Auflösung der Kristallschicht.

A17 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen des analytischen Kinetikmodells

Bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen des im Kapitel 7.3.1 beschriebenen analytischen Modells wird aus der Regression – nach den Gleichungen (7-16) und (7-17) – der experimentellen Daten vom flächenspezifischen Kristallgewicht und vom Metallabtrag über die Behandlungszeit ausgegangen.

Beginnend sind die Konstanten k_1' , k_a'' , k_w'' und k_A'' für jede untersuchte Aktivbeizlösung und Temperatur und k_d' für jede unterschiedliche Temperatur zu ermitteln (s. Gl. (7-13) bis (7-15) und (7-25).

Die Konstante k_1' ist durch k' nach Gl. (7-25) bestimmt. Der Wert k' ergibt sich durch die Regression der experimentellen Daten nach Gl. (7-17). Jedoch wurde der Wert k_1' ($k_1'=1/k'$) aus der Regression der Daten des Aktivbeizabtrages mit wachsender Behandlungszeit nach Gl. (7-24) und bei jedem Zeitdifferential (dt) ermittelt. Die erhaltenen Werte sind nahezu konstant, jedoch erreichen diese tendenziell den Wert $1/k'$ (wenn k' der Wert aus der Regression nach (7-17) ist). Der Mittelwert wurde schließlich berechnet.

Aus der Kinetikgleichung bzgl. der Kristallisation bei sehr kurzen Behandlungszeiten kann k_a' ermittelt werden. Bei diesen kurzen Zeiten ist die Kristallisation so niedrig, dass die Desorption von Keimen, Kristallbildungen auf der Kristalloberfläche und Auflösungen der Kristalle vernachlässigt werden können. Weiterhin findet die Adsorption auf der gesamten Metallfläche statt. Somit führt die Gleichung (7-8) – wenn $c_K \sim 0$ – zu:

$$\left(\frac{dc_K}{dt} \right)_{c_K \approx 0} = k_a'' \cdot X \quad (\text{A17-1})$$

Aus den Regressionen der experimentellen Daten ist k_a'' für jede Aktivbeizlösung und Temperatur nach (A17-1) zu ermitteln.

Mit k_a'' und K_2 , dessen Wert nach (7-23) aus den experimentellen Daten für jede Aktivbeizbedingung zu bestimmen ist, kann k_w'' nach Gleichung (7-12) ebenso für jede Aktivbeizbedingung ermittelt werden.

Aus den Konstanten k_1' , k_a'' und k_w'' von verschiedenen Aktivbeizlösungszusammensetzungen sind die Reaktionsordnungen n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , n_7 und n_8 sowie die Konstanten k_1 , k_a' und k_w' nach den jeweiligen Gleichungen (7-13), (7-14) und (7-25) zu ermitteln. Mit Variation der Konzentration eines einzigen Ions sind die Logarithmen dieser Gleichungen Geraden. Die Steigungen dieser Geraden sind gleich der entsprechenden Reaktionsordnung der variierenden Ionenkonzentration. Aus der Darstellung des Logarithmus der jeweiligen Konstanten k_1' , k_a'' und k_w'' in Funktion des Logarithmus der Ionenkonzentration sollen die diskutierten Funktionen gefunden werden. Es sind jedoch verschiedene Konzentrationsbereiche zu finden, bei welchen eine Gerade ermittelt werden kann (s. Anhang A22). Dies führt zur Ermittlung von verschiedenen Werten der Reaktionsordnungen in den genannten Konzentrationsbereichen, was in Kapitel 7.4.1.6 diskutiert ist.

Die Konstanten k_1 , k_a' und k_w' können letztlich mit den ermittelten Reaktionsordnungen nach den entsprechenden Gleichungen (7-13), (7-14) und (7-25) für jede Aktivbeizlösungszusammensetzung bestimmt werden. Die Mittelwerte werden folgend

bestimmt, wobei k_a' und k_w' annähernd gleich den Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_w sind (siehe Kap. 7.3.1).

Schließlich sind noch k_A' , k_d' und n_{11} zu ermitteln. Aus Gleichung (7-11) kann k_d' ermittelt werden, wenn K_1 , k_a'' und k_A'' für eine bestimmte Aktivbeizlösung bekannt sind. Aus den k_A'' -Werten von Lösungen mit verschiedenen Wasserstoffionkonzentrationen und nach Gleichung (7-15) können k_A' und n_{11} – analog der Bestimmung der Kinetikparametern aus k_1' , k_a'' und k_w'' – bestimmt werden. Die k_A'' -Werte sind jedoch für keine Lösung bekannt. Die drei Konstanten k_A' , k_d' und n_{11} können trotzdem aus den Gleichungen (7-11) und (7-15) von mindestens drei verschiedenen Aktivbeizlösungen erfasst werden. Diese Ermittlung wird durch eine Iteration ermöglicht. Die Werte von k_A' und n_{11} werden vorausgesetzt und aus diesen werden k_A'' für jede Aktivbeizlösung nach Gl. (7-15) berechnet. Somit kann die Konstante k_d' nach Gl. (7-11) ermittelt werden, die aufgrund der Annahme von k_A' und n_{11} bei jeder Aktivbeizlösungszusammensetzung unterschiedlich wird. Da der k_d' -Wert bei allen Lösungen nahezu identisch sein muss, wird k_A'' bei allen Lösungszusammensetzungen aus einem einzigen ermittelten Wert von k_d' nach Gl. (7-11) neu berechnet. Aus diesen Werten von k_A'' kann man einen neuen Wert für n_{11} und k_A' finden. Mit diesen Werten können erneut k_A'' -Werte nach Gl. (7-15) und folgend k_d' -Werte für jede Lösung ermittelt werden. Auf diese Weise werden durch eine Iteration stabile Werte von k_A' und n_{11} erreicht, mit welchem folgend ein konstanter Wert für k_d' bei allen betroffenen Lösungen ermittelt werden kann.

A18 Experimentelle Daten des flächenspezifischen Kristallgewichtes und Metallabtrages in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20 °C mit wachsender Zeit (Kristallisations- und Abtragskurven)

- *Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“:*

Die Regressionen der experimentellen Werte wurden nach Gleichungen (7-16) und (7-17) mit dem Softwareprogramm „CurveExpert 1.3“ durchgeführt.

„Extreme Regressionen“: Diese Regressionen wurden jeweils aus den höchsten und den niedrigsten experimentellen Punkte durchgeführt. Aus diesen Regressionen wurden c_o , X_o , c_o/k , X_o/k' (s. Kap 7.4.1) und ebenso alle Kinetikkonstanten (s. Anh. 7) bestimmt.

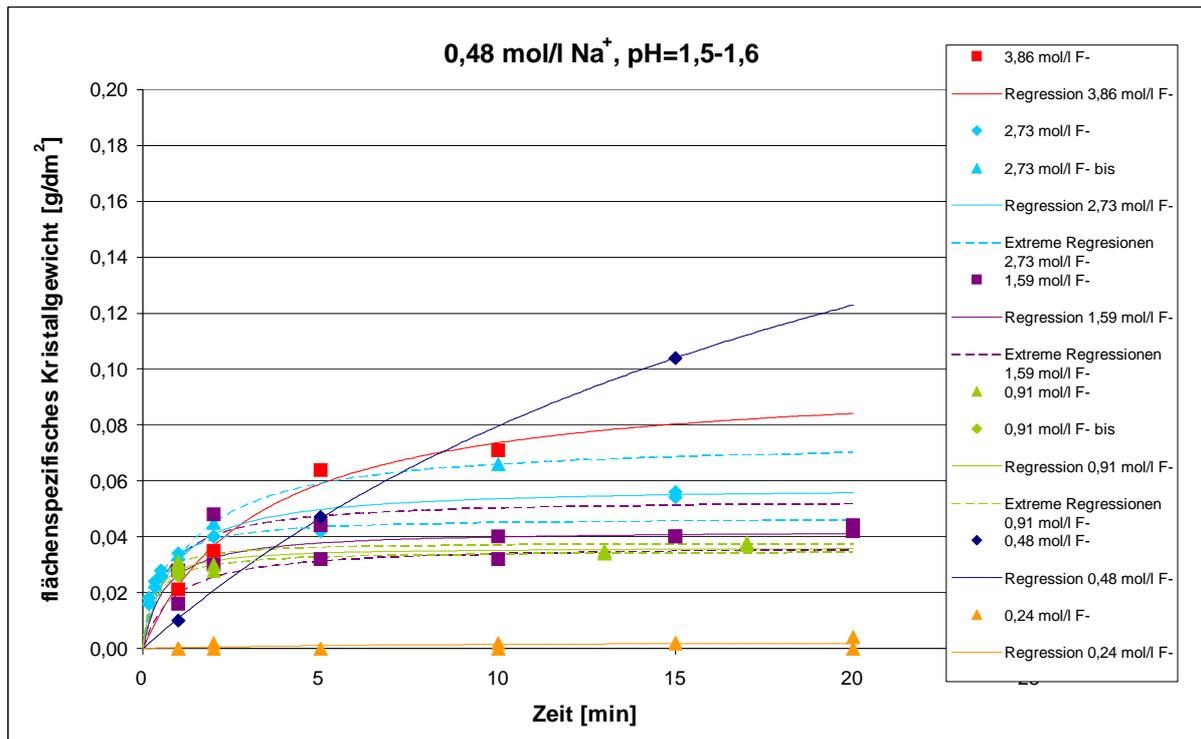


Abb. A18.1 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 0,48 mol/l Na⁺, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

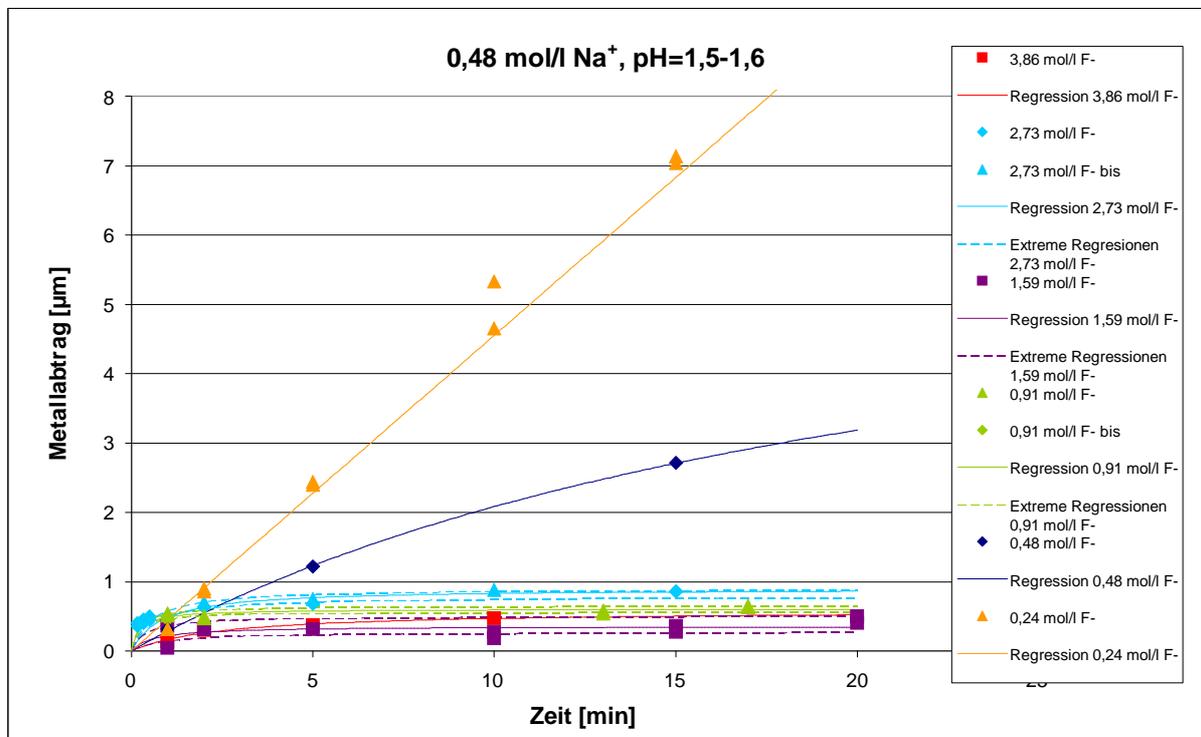


Abb. A18.2 Metallabtrag in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 0,48 mol/l Na⁺, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

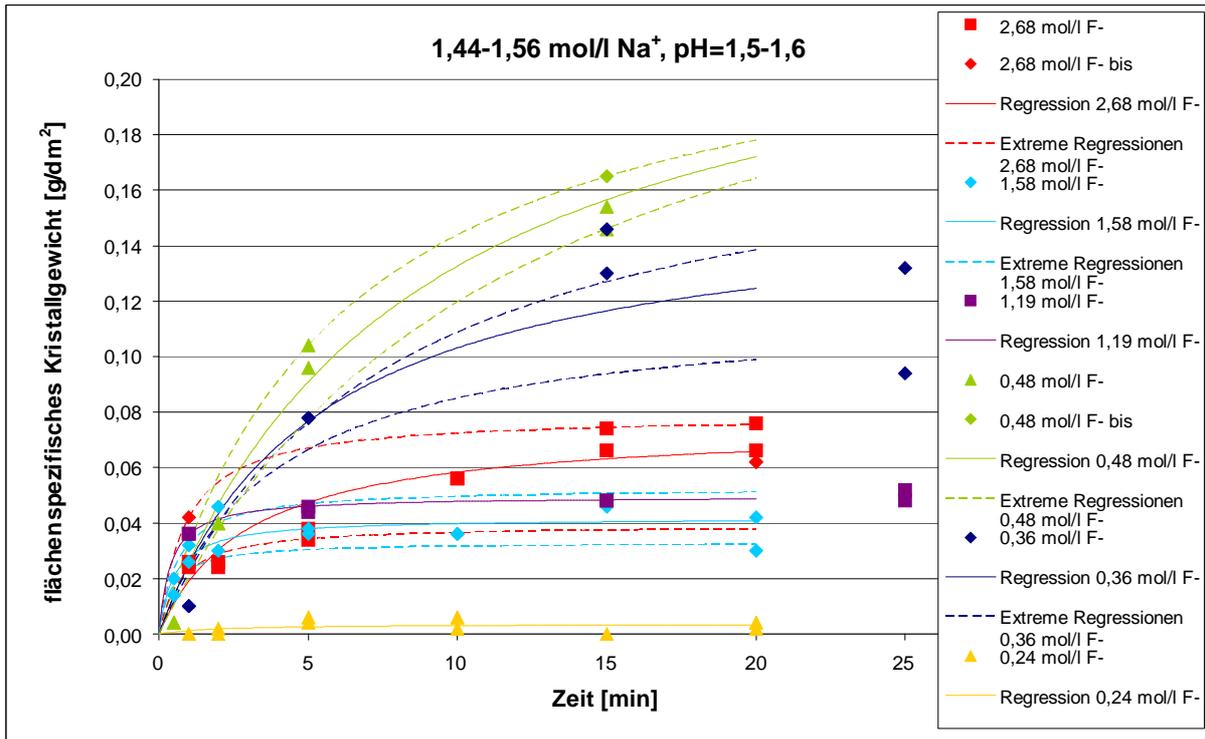


Abb. A18.3 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 1,44 – 1,56 mol/l Na⁺, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

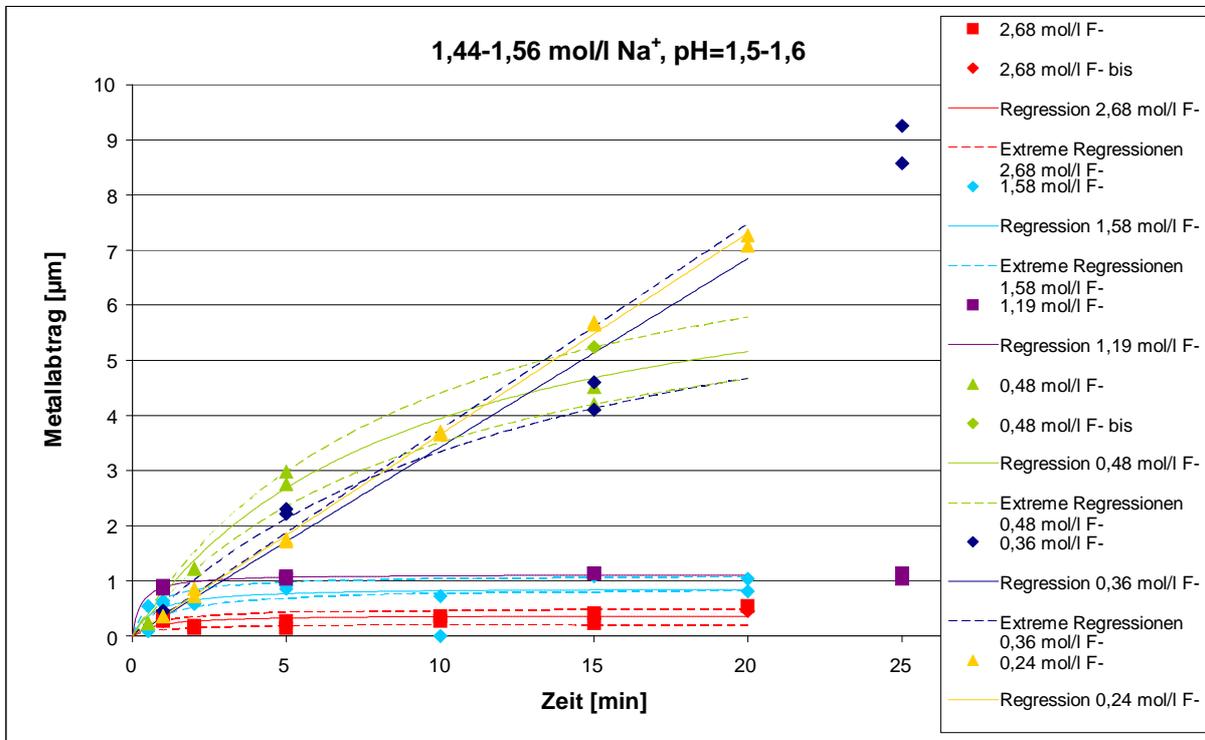


Abb. A18.4 Metallabtrag in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 1,44 – 1,56 mol/l Na⁺, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

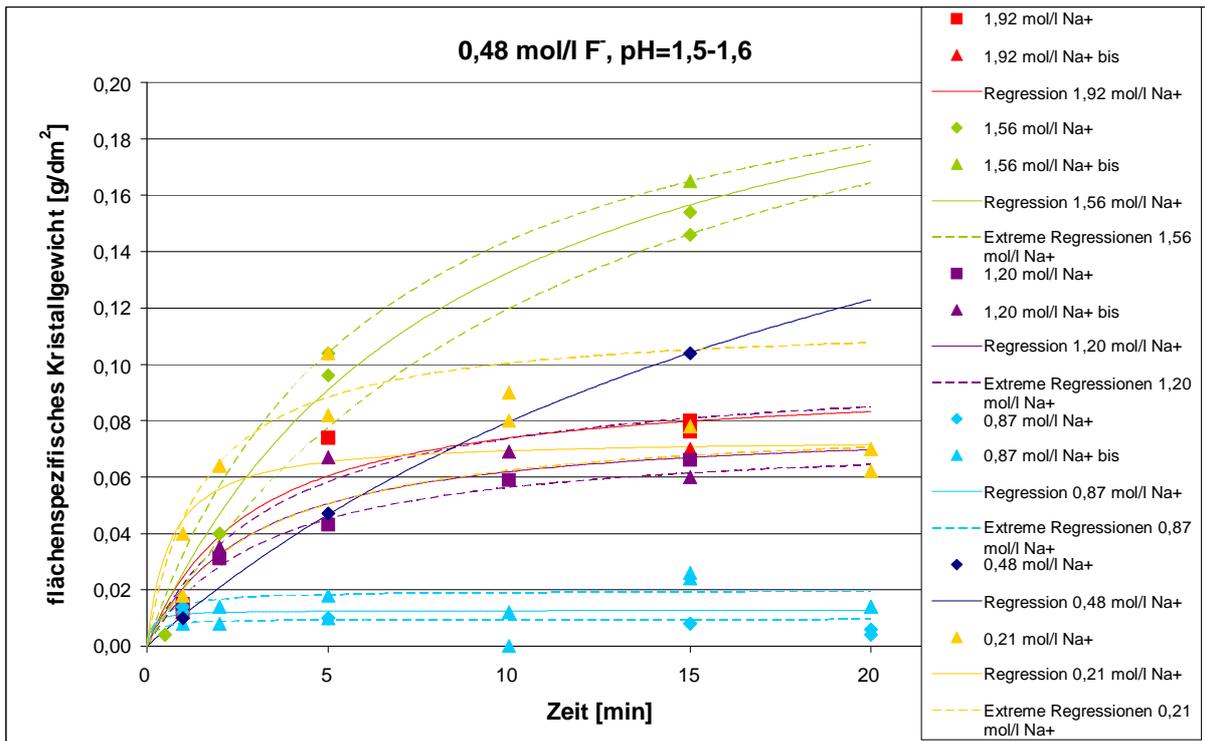


Abb. A18.5 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 0,48 mol/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

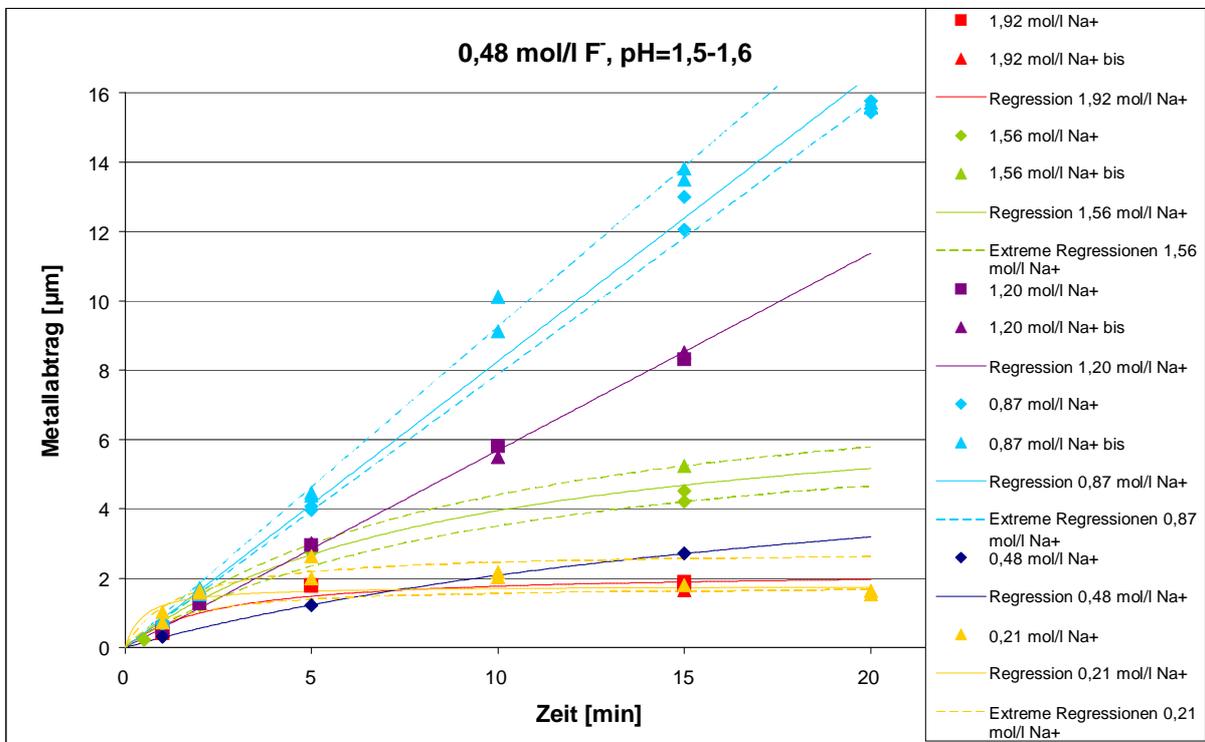


Abb. A18.6 Metallabtrag in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 0,48 mol/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

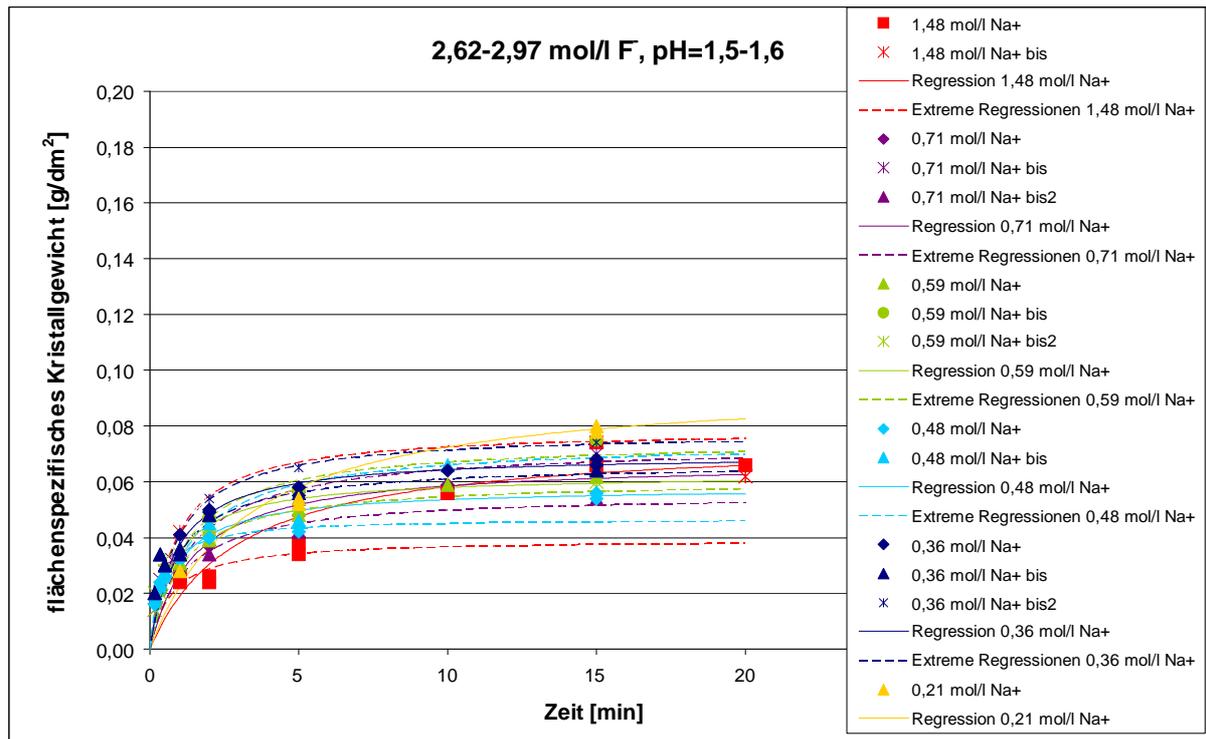


Abb. A18.7 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 2,62 – 2,97 mol/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

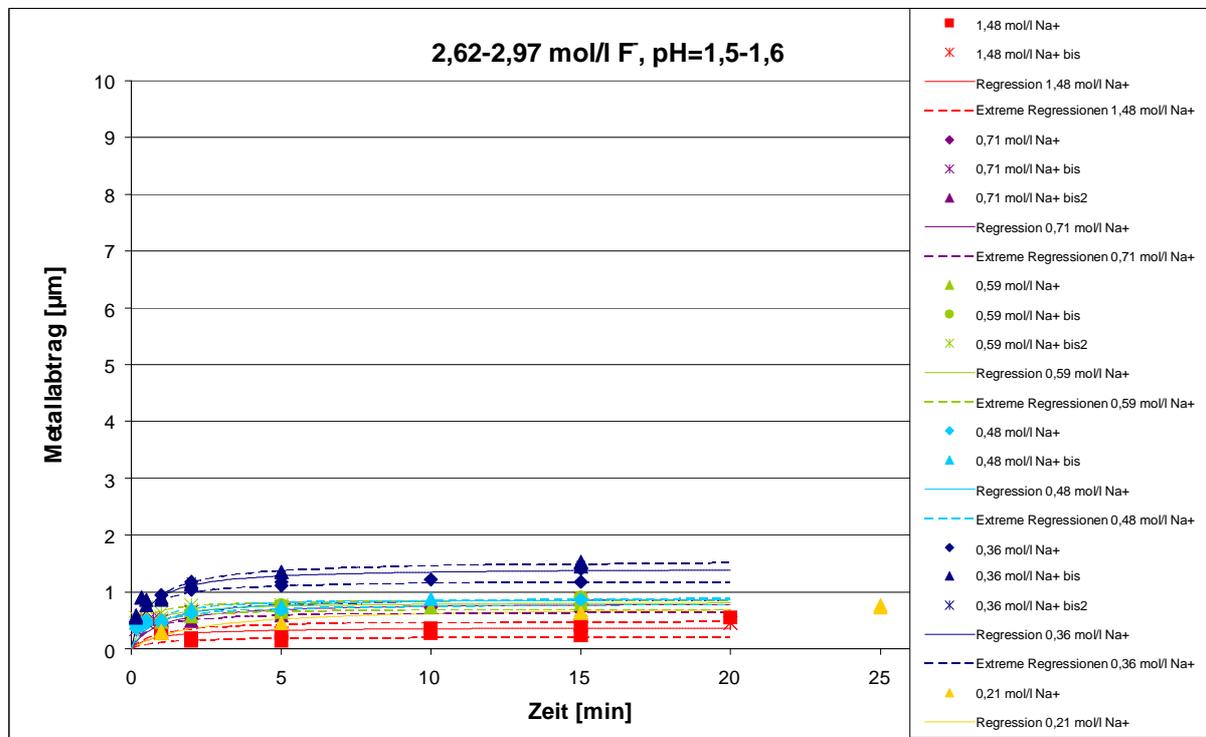


Abb. A18.8 Metallabtrag in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 2,62 – 2,97 mol/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

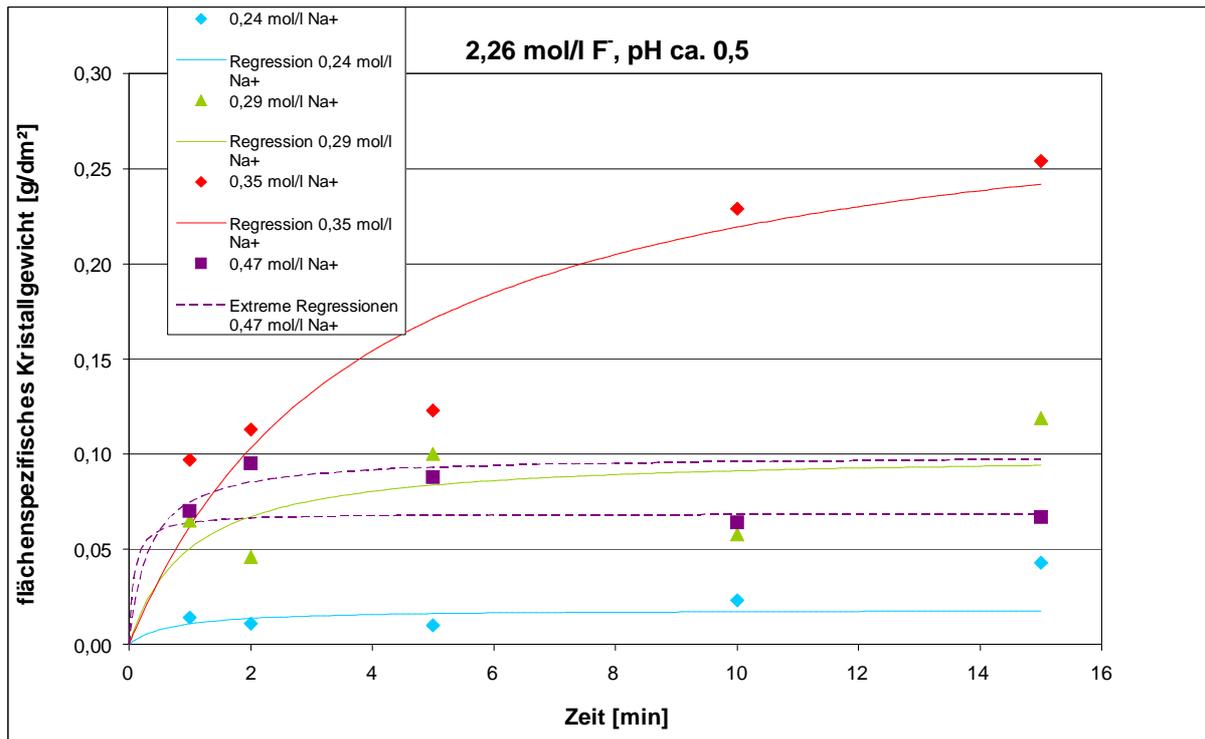


Abb. A18.9 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit 2,26 mol/l F^- , bei pH = 0,5 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

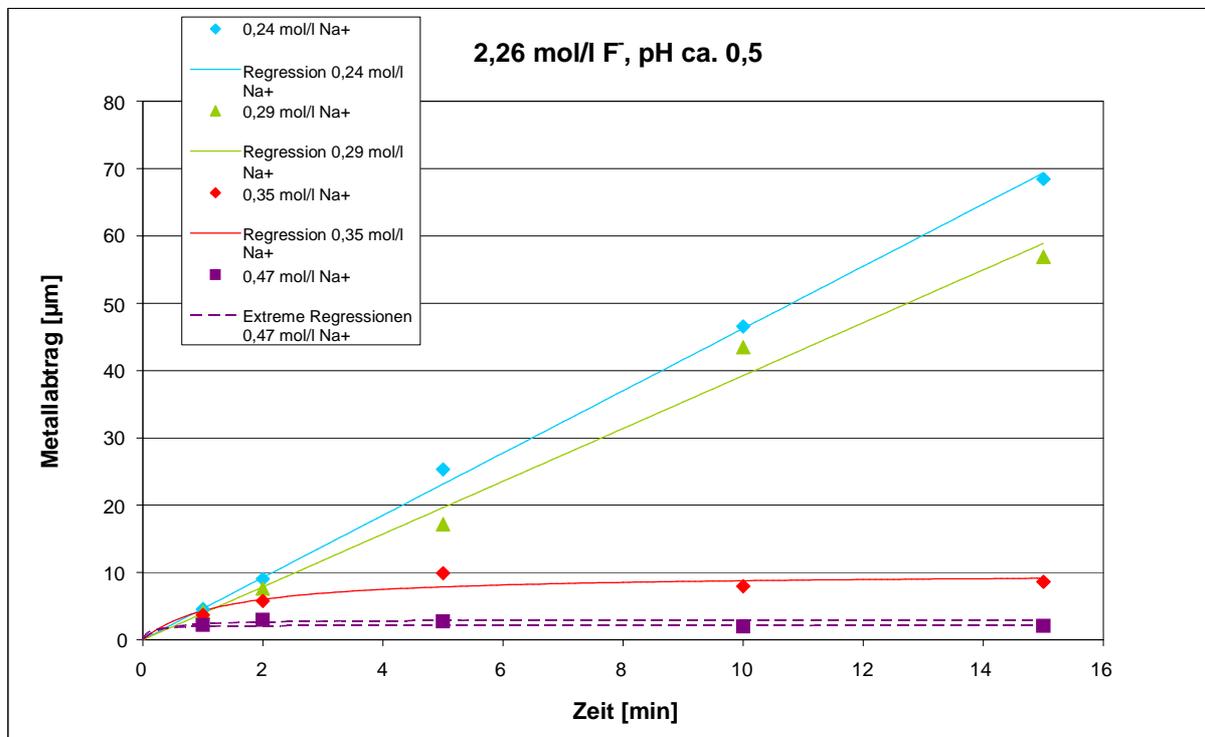


Abb. A18.10 Metallabtrag in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit 2,26 mol/l F^- , bei pH = 0,5 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Saturation-Growth-Model“).

- Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“:

Die Regressionen der experimentellen Werte wurden nach der Gleichung (7-26) mit dem Softwareprogramm „CurveExpert 1.3“ durchgeführt.

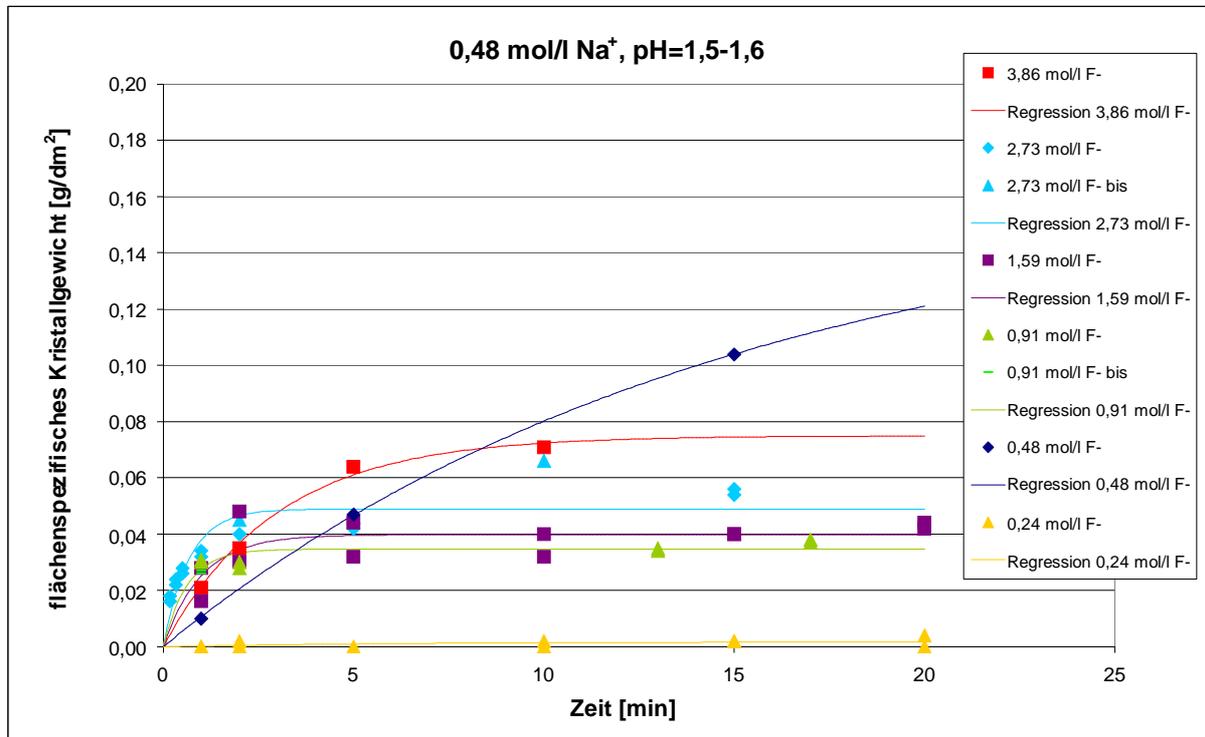


Abb. A18.11 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit $0,48 \text{ mol/l Na}^+$, bei $\text{pH} = 1,5 - 1,6$ und 20°C , mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“).

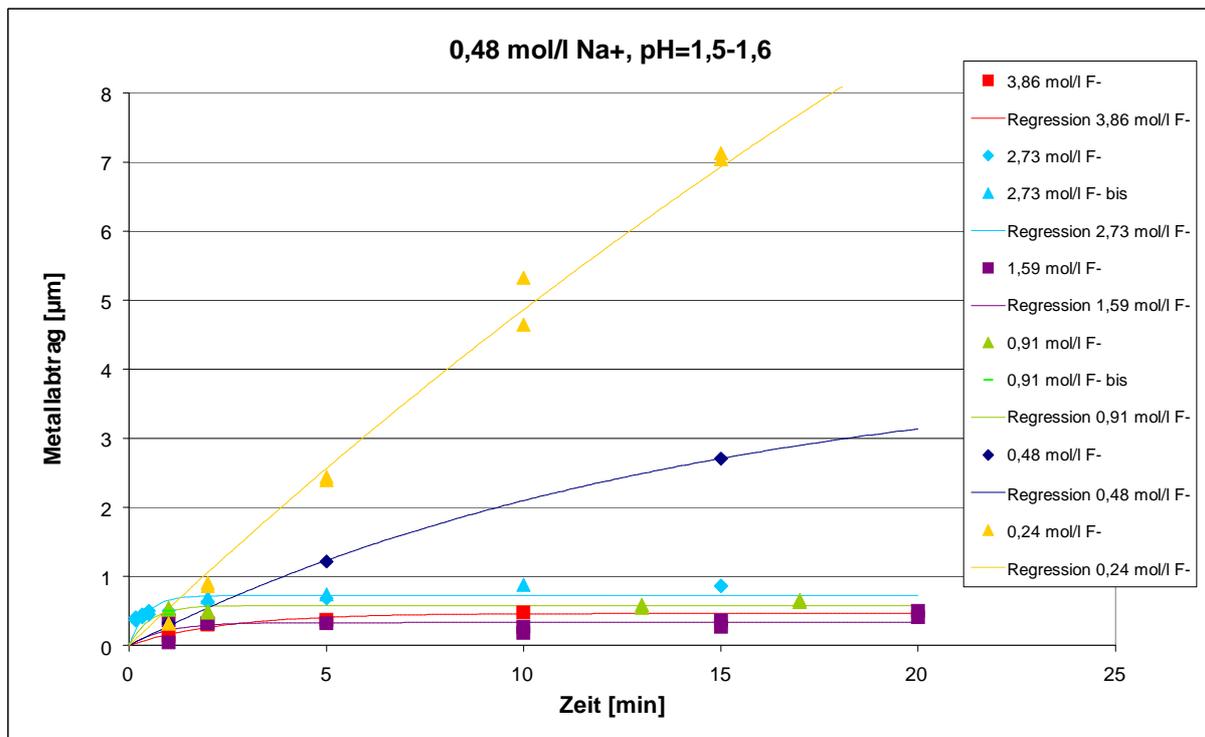


Abb. A18.12 Metallabtrag in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit $0,48 \text{ mol/l Na}^+$, bei $\text{pH} = 1,5 - 1,6$ und 20°C , mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“).

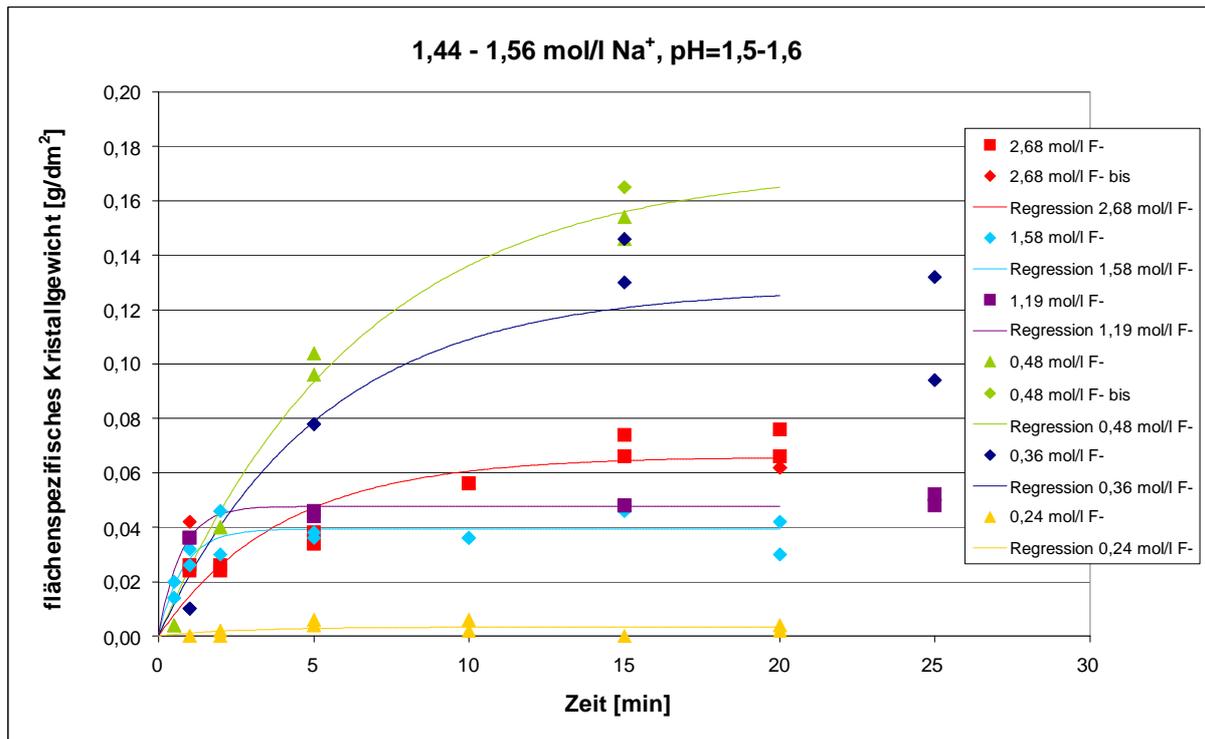


Abb. A18.13 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 1,44 – 1,56 mol/l Na⁺, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“).

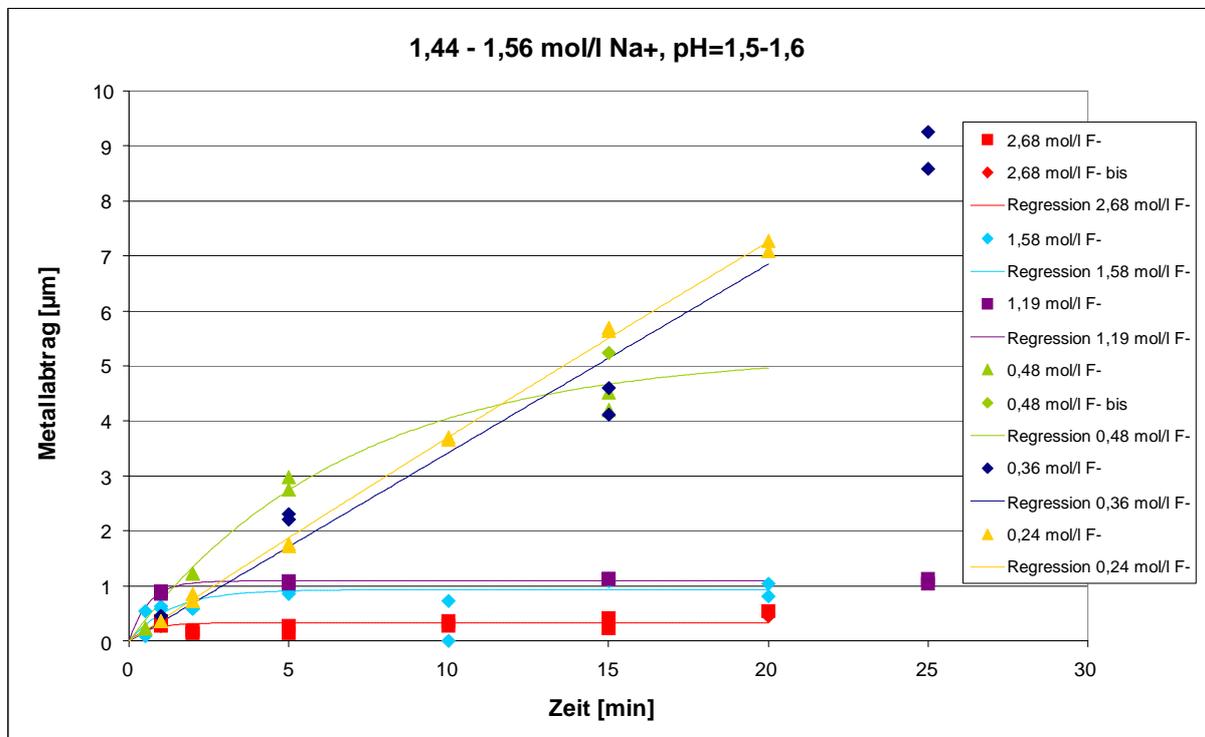


Abb. A18.14 Metallabtrag in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 1,44 – 1,56 mol/l Na⁺, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“).

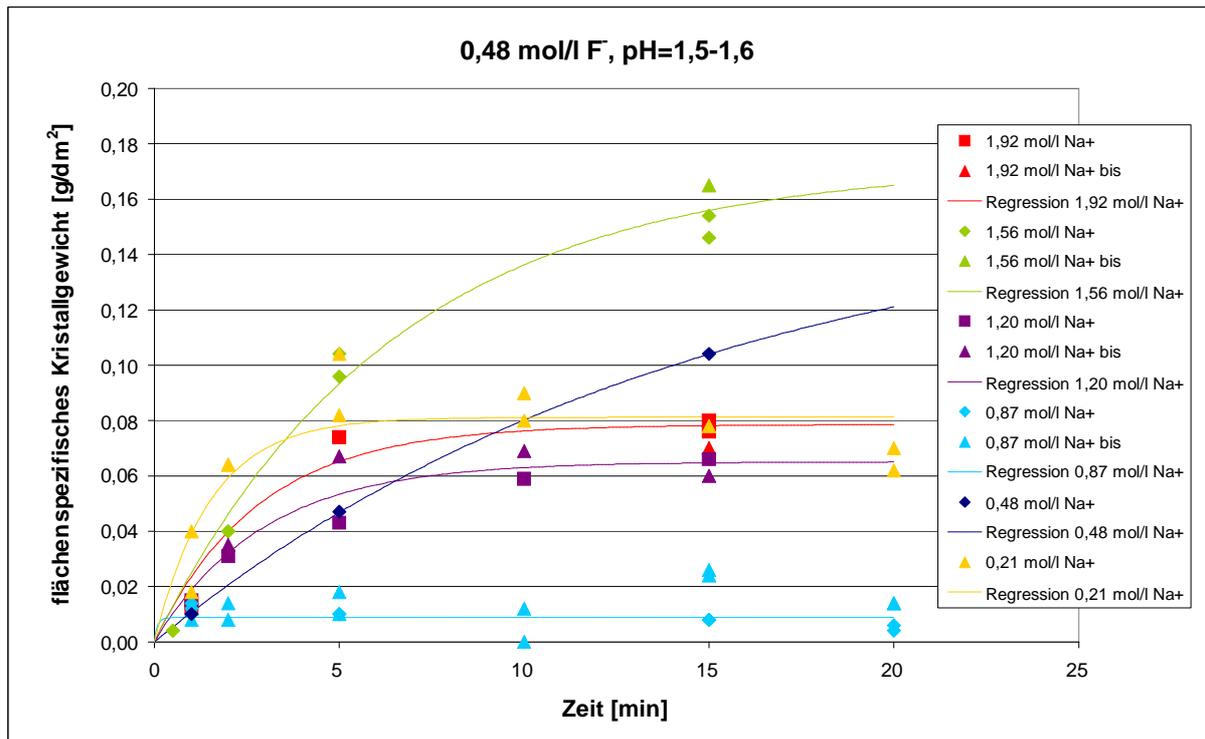


Abb. A18.15 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 0,48 mol/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“).

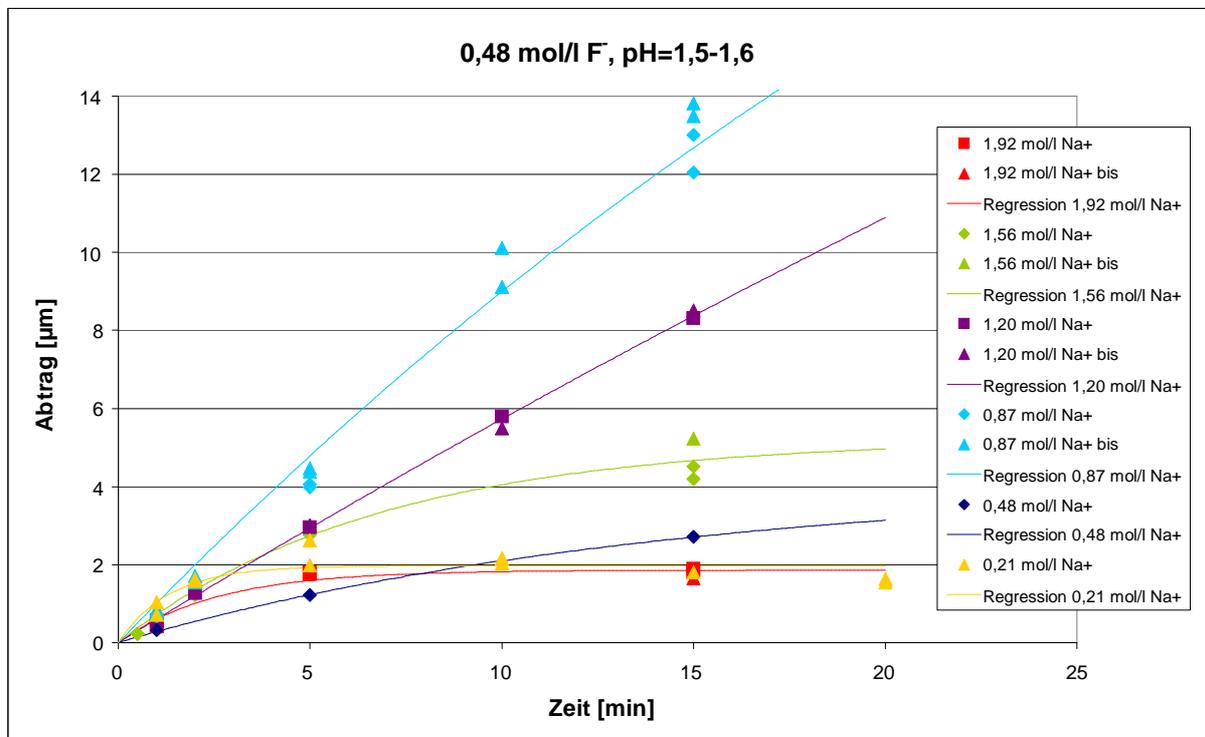


Abb. A18.16 Metallabtrag in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 0,48 mol/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“).

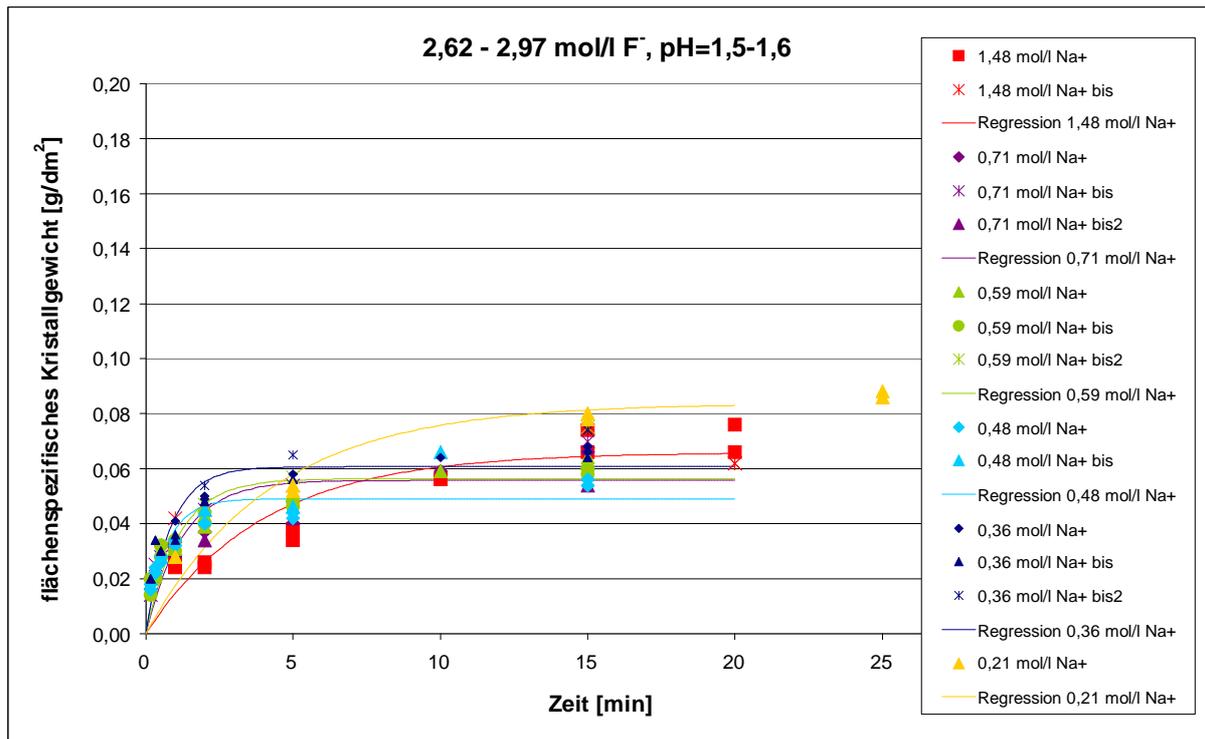


Abb. A18.17 Flächenspezifisches Kristallgewicht in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 2,62 – 2,97 mol/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“).

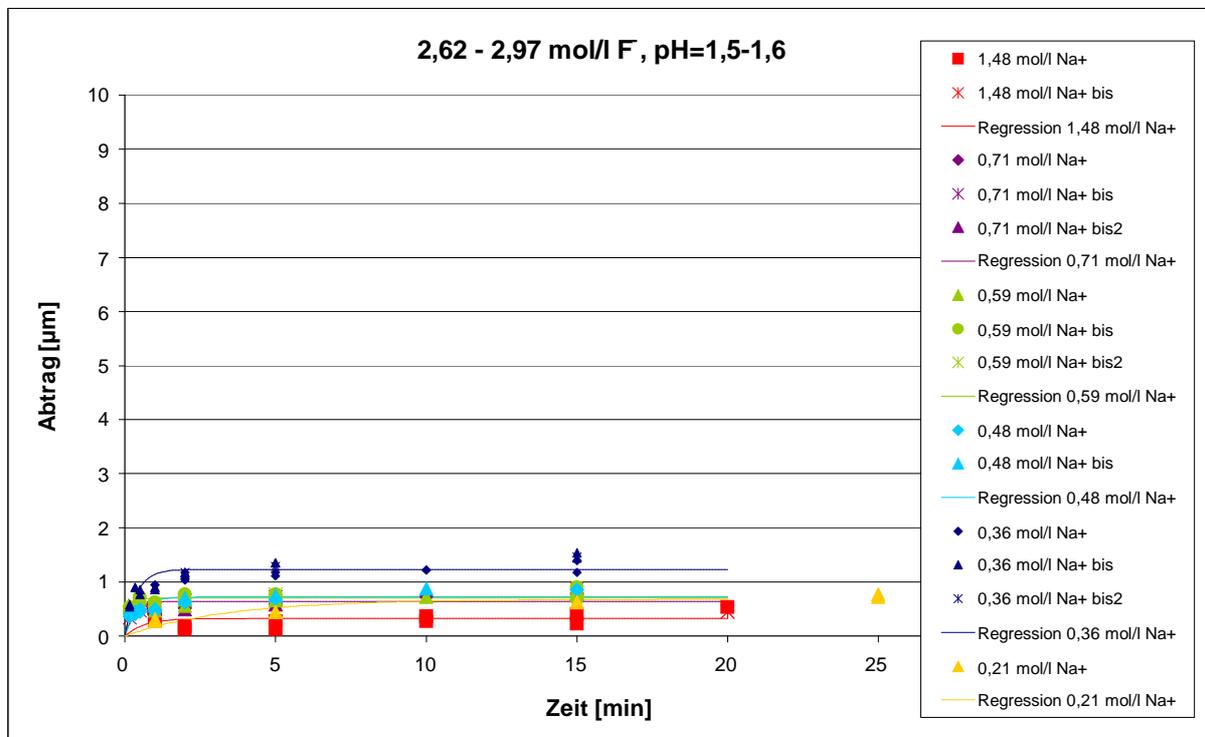


Abb. A18.18 Metallabtrag in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen mit 2,62 – 2,97 mol/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, mit wachsender Behandlungszeit. (Regressierte Zeitabhängigkeit nach dem „Exponential-Growth-Model“).

A19 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_o , X_o , c_o/k und X_o/k' von der F-Konzentration in Na^+ - und F-haltigen Lösungen bei 20 °C, bestimmt durch das „Exponential-Growth-Modell“ im Vergleich zum „Saturation-Growth-Modell“

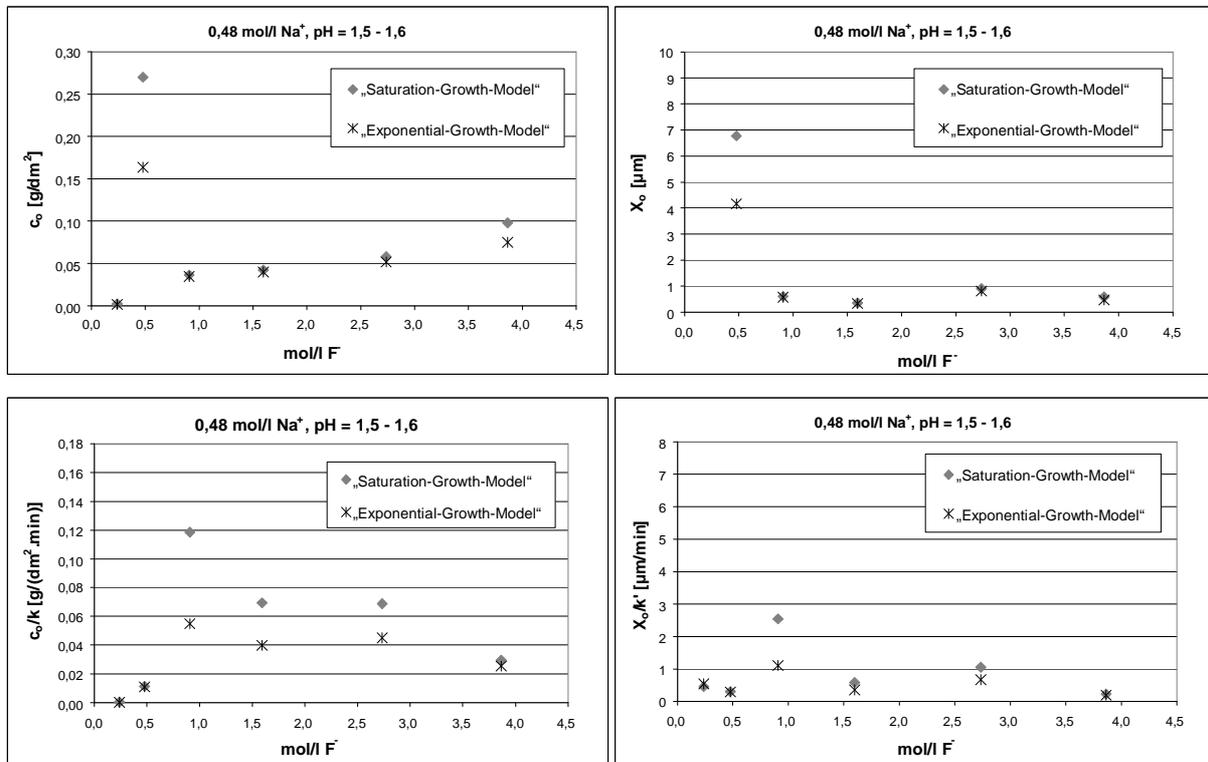


Abb. A19.1 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_o , X_o , c_o/k und X_o/k' von der F^- -Konzentration in Lösungen mit 0,48 mol/l Na^+ , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, bestimmt durch das „Exponential-Growth-Modell“ und das „Saturation-Growth-Modell“.

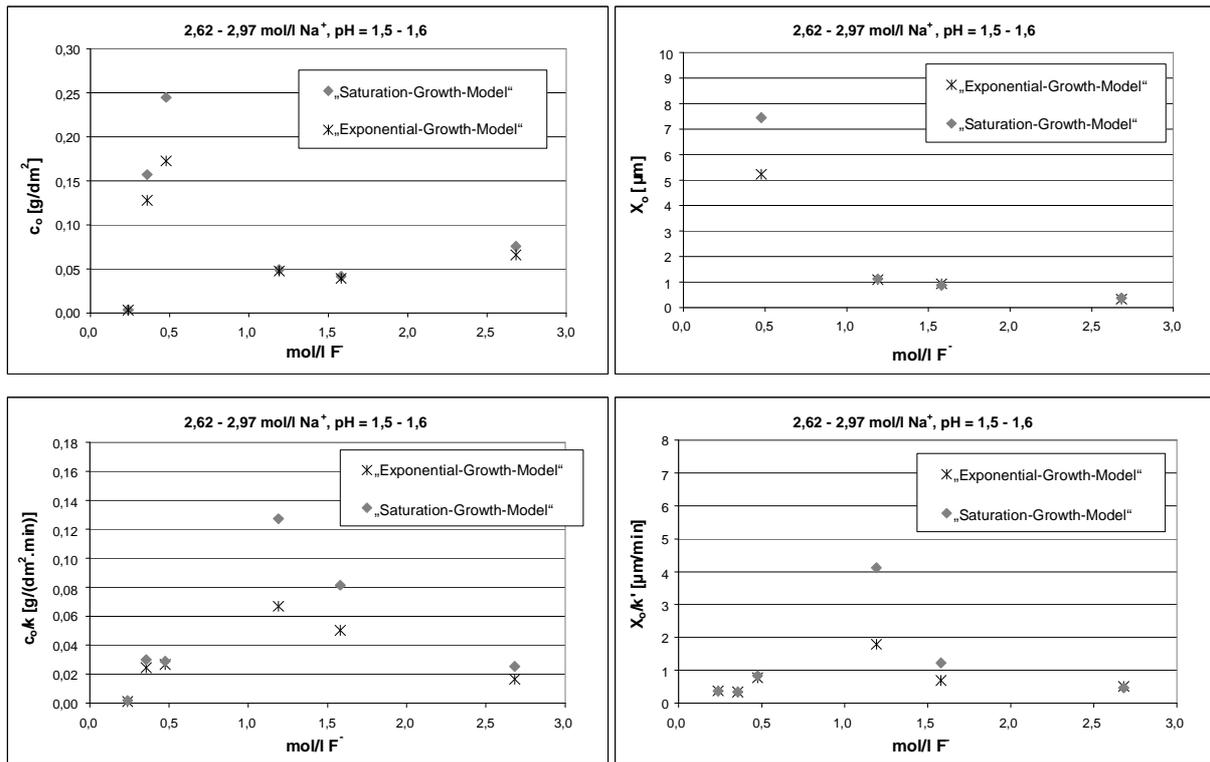


Abb. A19.2 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_0 , X_0 , c_0/k und X_0/k' von der F-Konzentration in Lösungen mit 2,62 – 2,97 mol/l Na⁺, bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, bestimmt durch das „Exponential-Growth-Modell“ und das „Saturation-Growth-Modell“.

A20 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20 °C (entsprechend Kap. 7.4)

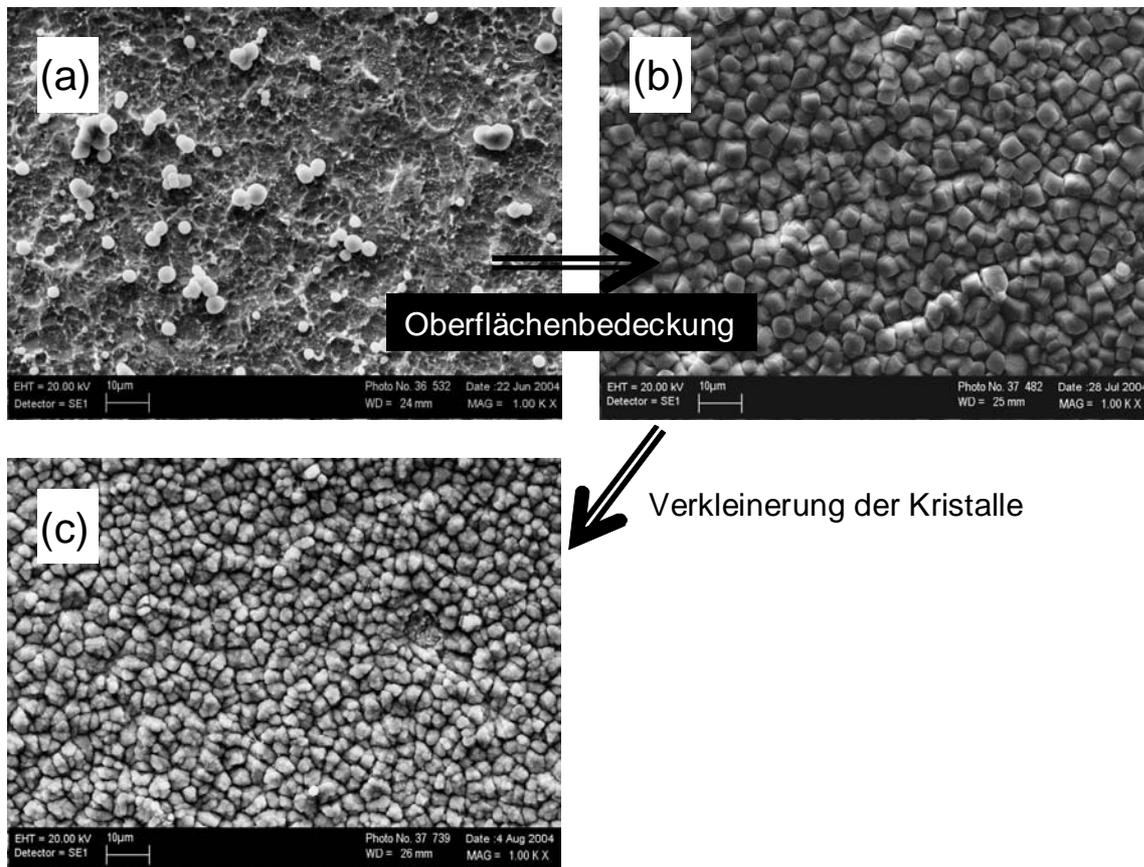


Abb. A20.1 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen (0,71 mol/l Na⁺ + 0,71 mol/l F⁻), bei 20°C, 15 Minuten und bei verschiedenen pH-Werten: a) pH = 1,2 – 1,3, b) pH = 1,3 – 1,4, c) pH = 1,8.

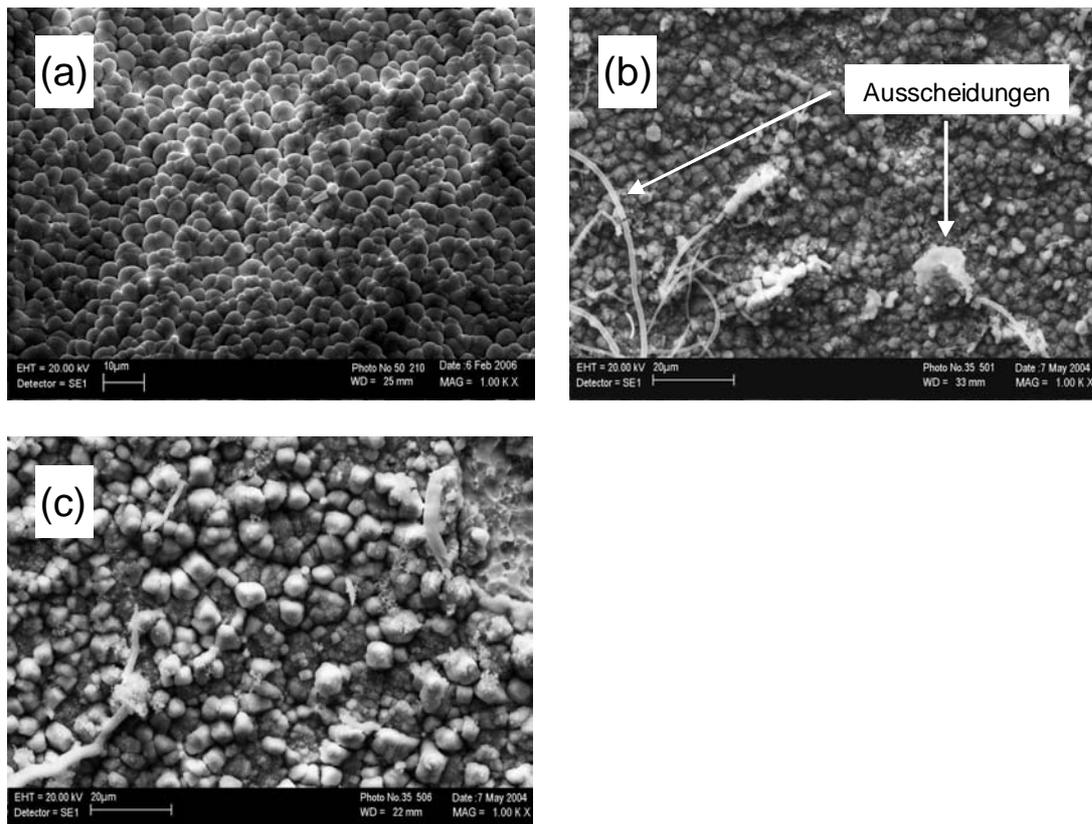


Abb. A20.2 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit 0,48 mol/l Na^+ , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, 15 Minuten. a) 0,48 mol/l F^- , b) 2,73 mol/l F^- , c) 3,86 mol/l F^- .

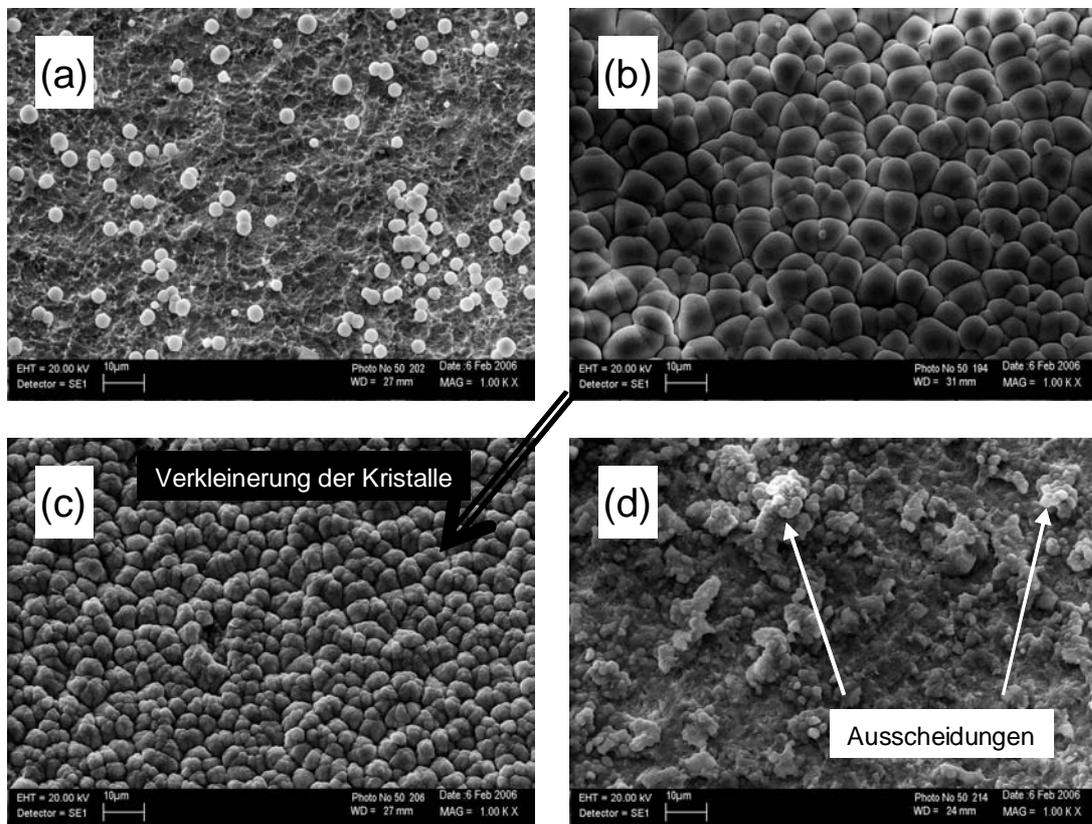


Abb. A20.3 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit 1,44 – 1,56 mol/l Na^+ , bei pH = 1,5– 1,6 und 20°C, 15 min. a) 0,36 mol/l F^- , b) 0,48 mol/l F^- , c) 1,19 mol/l F^- , d) 2,68 mol/l F^- .

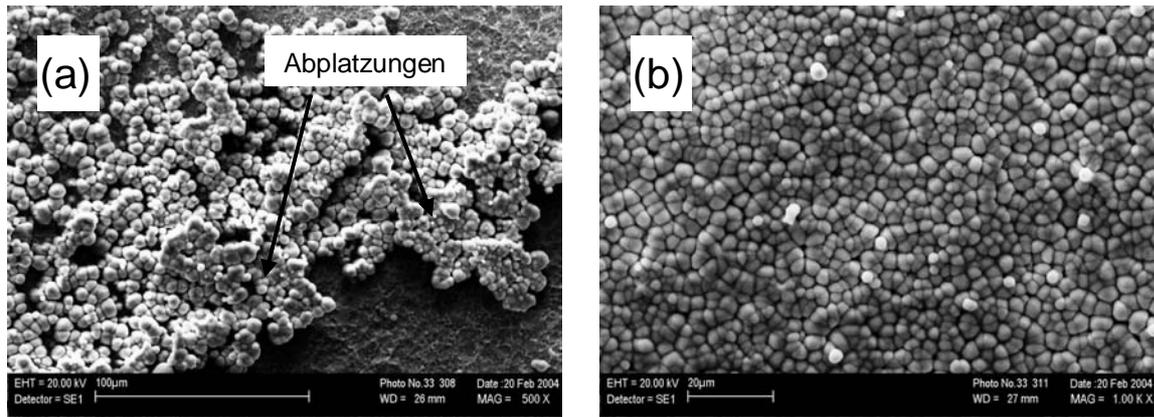


Abb. A20.4 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer Lösung aus 1,20 mol/l Na^+ und 0,48 mol/l F^- , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, 15 Minuten. a) Stelle mit Abplatzungen der Kristallschicht. b) Bedeckte Stelle.

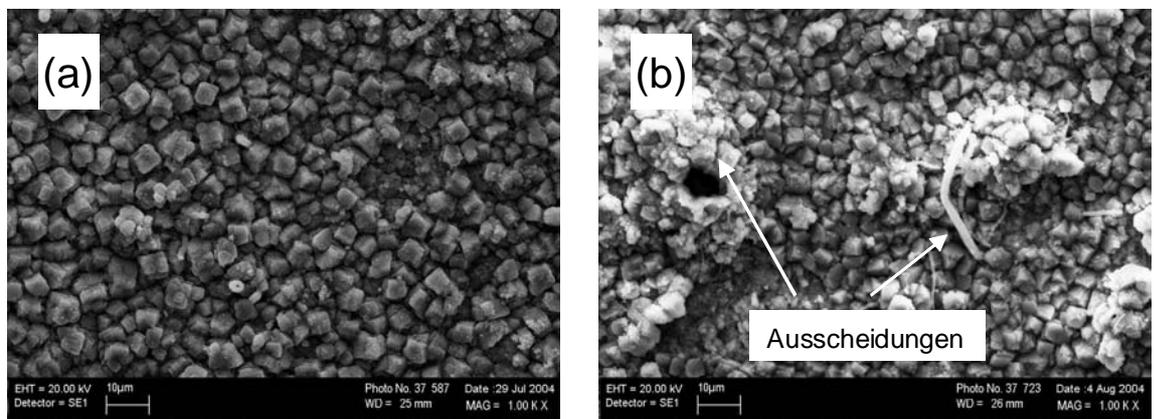


Abb. A20.3 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen mit 2,62 – 2,97 mol/l F^- , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C, 15 Minuten. a) 0,36 mol/l Na^+ , b) 0,59 mol/l Na^+ .

A21 Bestimmung der Kinetikparameter des Aktivbeizens in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C nach dem integralen Kinetikmodell

- Reaktionsordnungen:

Siehe Werte ebenso in Tabelle 7.1.

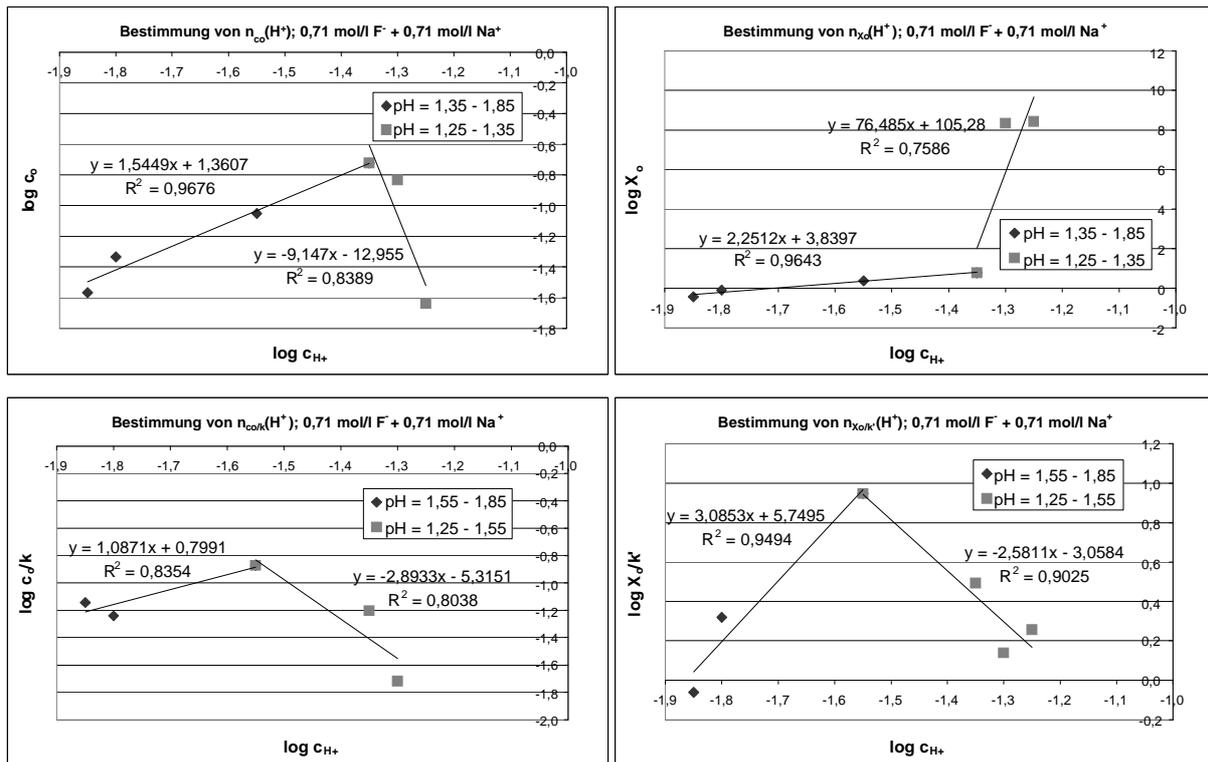


Abb. A21.1 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens $n_{c_0}, n_{X_0}, n_{c_0/k}, n_{X_0/k}$ bzgl. der Konzentration von Wasserstoffionen (in Lösungen aus 0,71 mol/l F⁻ und 0,71 mol/l Na⁺, bei 20°C).

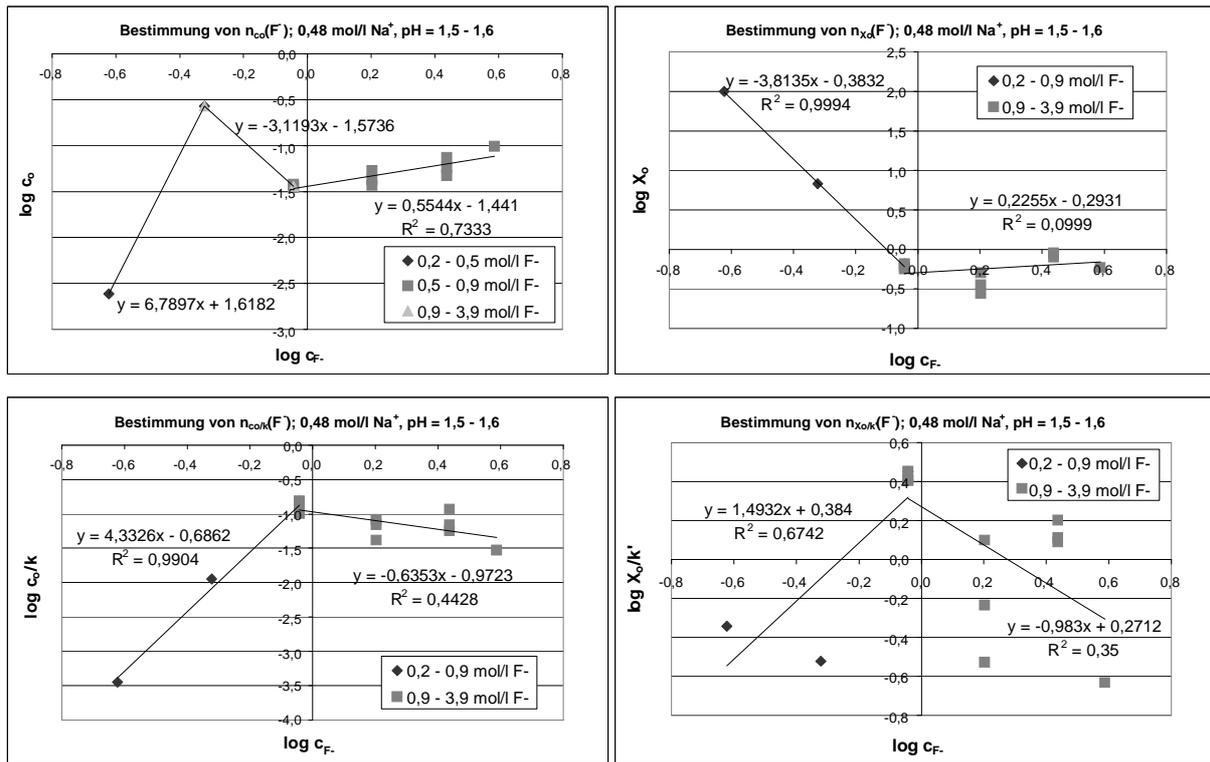


Abb. A21.2 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens $n_{c_o}, n_{X_o}, n_{c_o/k}, n_{X_o/k}$ bzgl. der Konzentration von Fluoridionen (in Lösungen aus 0,48 mol/l Na^+ , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

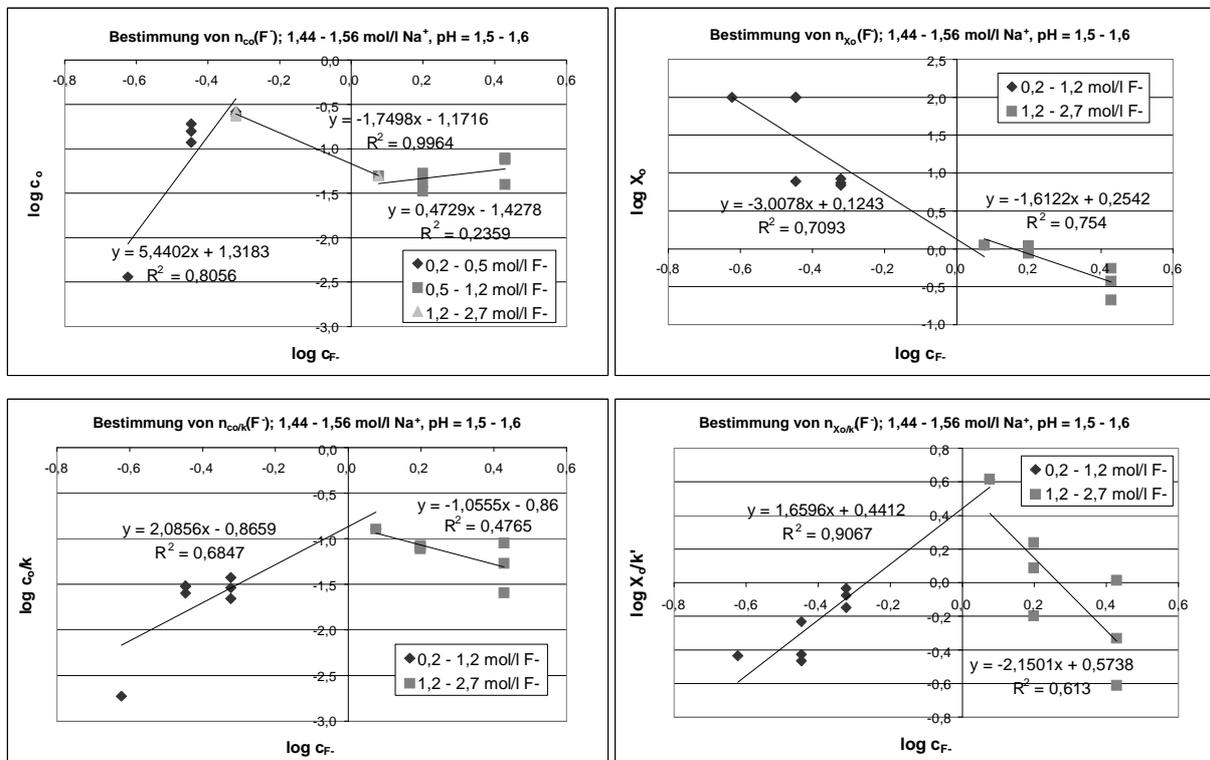


Abb. A21.3 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens $n_{c_o}, n_{X_o}, n_{c_o/k}, n_{X_o/k}$ bzgl. der Konzentration von Fluoridionen (in Lösungen aus 1,44 – 1,56 mol/l Na^+ , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

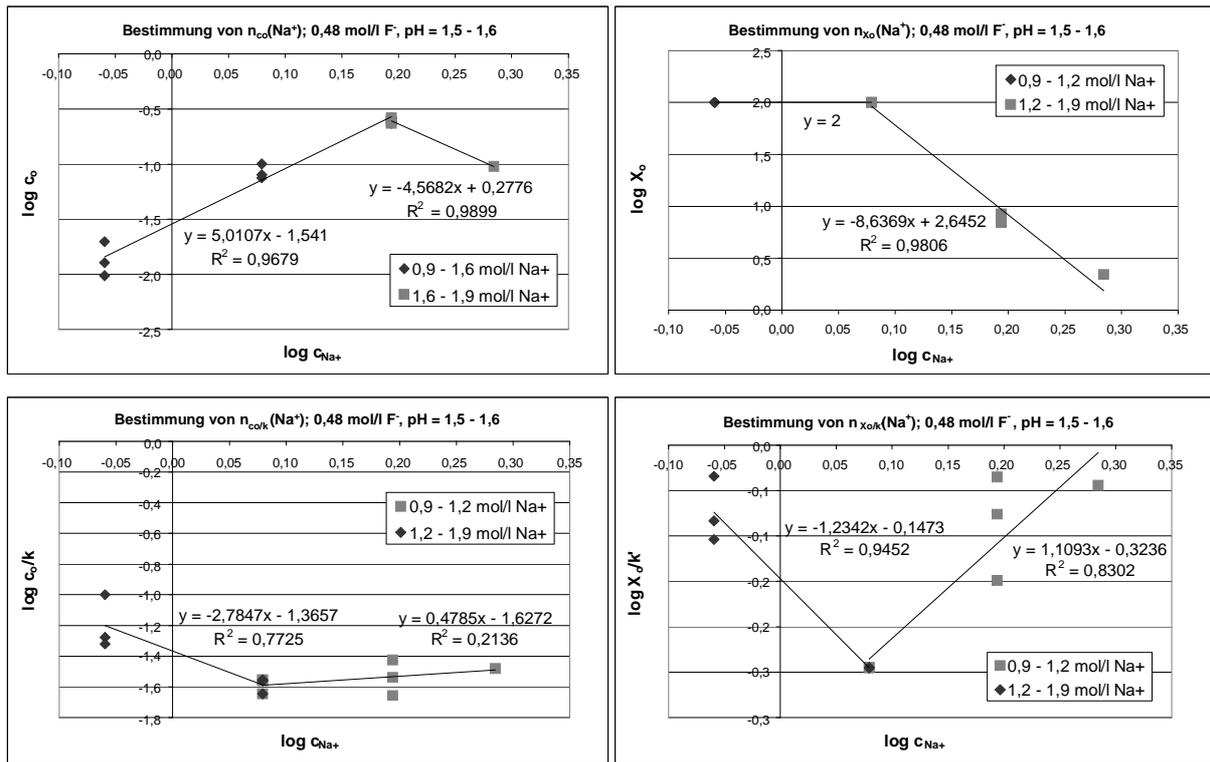


Abb. A21.4 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens $n_{c_o}, n_{X_o}, n_{c_o/k}, n_{X_o/k}$ bzgl. der Konzentration von Natriumionen (in Lösungen aus 0,48 mol/l F^- , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

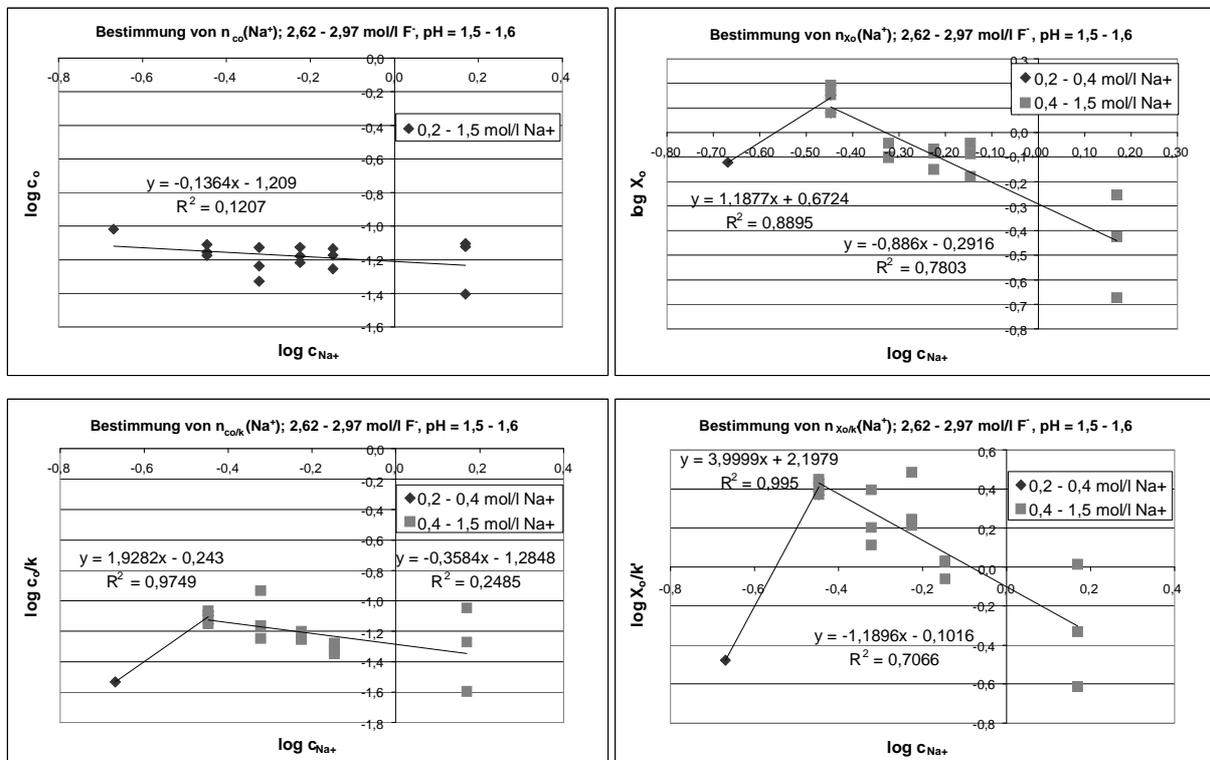


Abb. A21.5 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens $n_{c_o}, n_{X_o}, n_{c_o/k}, n_{X_o/k}$ bzgl. der Konzentration von Natriumionen (in Lösungen aus 2,62 – 2,97 mol/l F^- , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

- Geschwindigkeitskonstanten:

	Wert	Sx
k_1^{GI}	0,00042	0,00005
k_K^{GI}	5,4E-6	1,1E-6
k_1^{GII}	146	36
k_K^{GII}	1,0	0,3

Tabelle A21 Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten des Aktivbeizens in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C bzgl. des integralen Kinetikmodells.

Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_1^{GI} \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{min} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{Xo}/k}(\text{H}^+)} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{Xo}/k}(\text{F}^-)} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{Xo}/k}(\text{Na}^+)}} \right]$$

$$k_K^{GI} \left[\frac{\left(\frac{\text{g}}{\text{dm}^2}\right)}{\text{min} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{co}/k}(\text{H}^+)} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{co}/k}(\text{F}^-)} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{co}/k}(\text{Na}^+)}} \right]$$

$$k_1^{GII} \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{min} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{Xo}}(\text{H}^+)} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{Xo}}(\text{F}^-)} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{Xo}}(\text{Na}^+)}} \right]$$

$$k_K^{GII} \left[\frac{\left(\frac{\text{g}}{\text{dm}^2}\right)}{\text{min} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{co}}(\text{H}^+)} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{co}}(\text{F}^-)} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n_{\text{co}}(\text{Na}^+)}} \right]$$

A22 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C nach dem analytischen Kinetikmodell

		n ₁		n ₁₁		
0,71 mol/l Na ⁺ , 0,71 mol/l F ⁻	pH=1,2-1,6	-8,1966	pH=1,2-1,9	-0,0203		
	pH=1,5-1,9	0,6449				
		n ₂		n ₅		n ₈
0,48 mol/l Na ⁺ pH=1,5-1,6	0,24-0,91 mol/l F ⁻	5,3758	0,24-0,48 mol/l F ⁻	5,5977	0,24-0,91 mol/l F ⁻	3,8402
	0,91-3,86 mol/l F ⁻	-0,7472	0,48-3,86 mol/l F ⁻	0,2436	0,91-3,86 mol/l F ⁻	-0,166
1,44-1,56 mol/l Na ⁺ pH=1,5-1,6	0,24-1,19 mol/l F ⁻	4,6794	0,24-0,48 mol/l F ⁻	2,0217	0,24-2,68 mol/l F ⁻	2,2653
	1,19-2,68 mol/l F ⁻	-0,5401	0,48-2,68 mol/l F ⁻	0,4455		
				n ₄		n ₇
0,48 mol/l F ⁻ pH=1,5-1,6			0,21-0,87 mol/l Na ⁺	0,5249	0,21-0,87 mol/l Na ⁺	-2,8094
			0,87-1,92 mol/l Na ⁺	-0,9252	0,87-1,92 mol/l Na ⁺	4,9675
2,62-2,97 mol/l F ⁻ pH=1,5-1,6			0,21-0,36 mol/l Na ⁺	-2,5288	0,21-1,48 mol/l Na ⁺	0,6318
			0,36-1,48 mol/l Na ⁺	0,9845		

Tabelle A22 Ermittelte Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C bzgl. des analytischen Kinetikmodells.

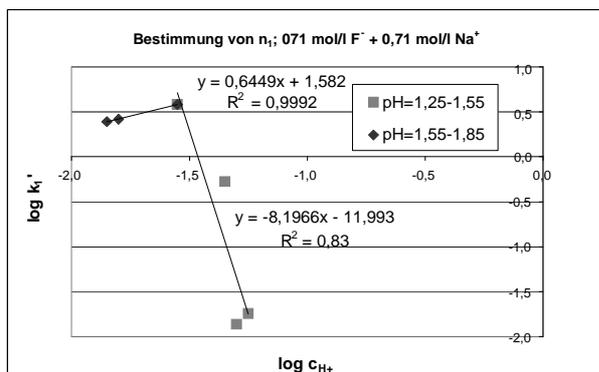


Abb. A22.1 Bestimmung von n₁ (Reaktionsordnung des Metallabtrages beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Wasserstoffionen) (bei Lösungen aus 0,71 mol/l F⁻ und 0,71 mol/l Na⁺, bei 20°C).

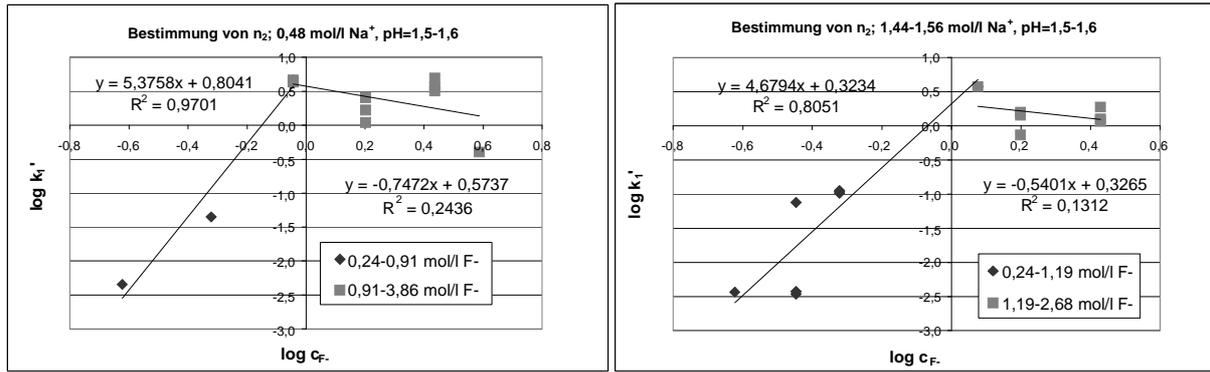


Abb. A22.2 Bestimmung von n_2 (Reaktionsordnung des Metallabtrages beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Fluoridionen) (bei Lösungen aus 0,48 mol/l Na^+ und 1,44 – 1,56 mol/l Na^+ , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

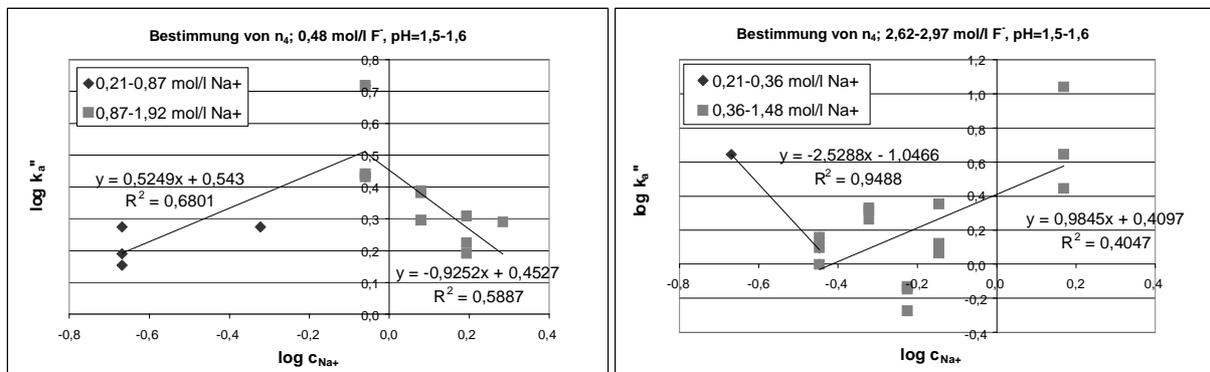


Abb. A22.3 Bestimmung von n_4 (Reaktionsordnung der Adsorption von Kristallkeimen beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Natriumionen) (bei Lösungen aus 0,48 mol/l F^- und 2,62 – 2,97 mol/l F^- , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

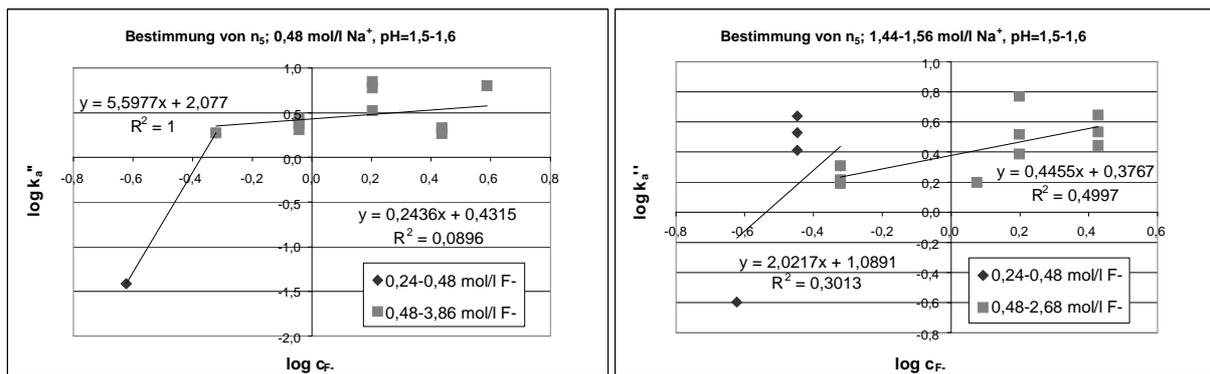


Abb. A22.4 Bestimmung von n_5 (Reaktionsordnung der Adsorption von Kristallkeimen beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Fluoridionen) (bei Lösungen aus 0,48 mol/l Na^+ und 1,44 – 1,56 mol/l Na^+ , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

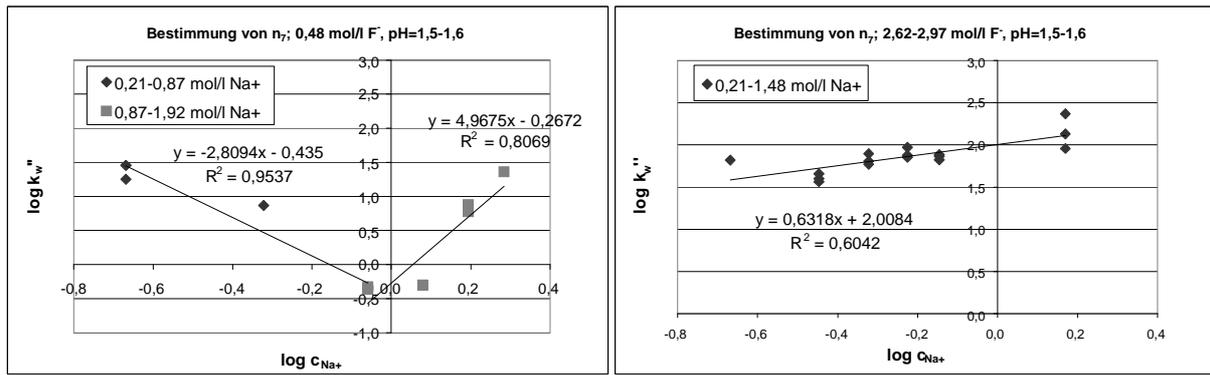


Abb. A22.5 Bestimmung von n_7 (Reaktionsordnung des Kristallwachstums beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Natriumionen) (bei Lösungen aus 0,48 mol/l F^- und 2,62 – 2,97 mol/l F^- , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

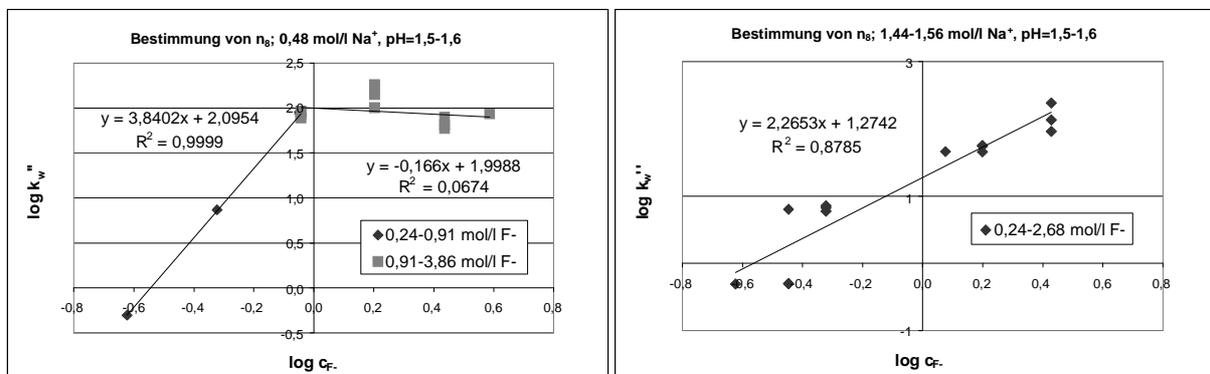


Abb. A22.6 Bestimmung von n_8 (Reaktionsordnung des Kristallwachstums beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Fluoridionen) (bei Lösungen aus 0,48 mol/l Na^+ und 1,44 – 1,56 mol/l Na^+ , bei pH = 1,5 – 1,6 und 20°C).

A23 Ermittelte Kinetikkonstanten des Aktivbeizens in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C

	k_1	Sx (k_1)	k_d'	k_A'
0,71 mol/l Na ⁺ , 0,71 mol/l F ⁻ , pH=1,2-1,6	8,1E-12	5,6E-12	3,0	45,0
0,71 mol/l Na ⁺ , 0,71 mol/l F ⁻ , pH=1,5-1,9	207	1		
	k_a'	Sx (k_a')	k_w'	Sx (k_w')
0,24-0,48 mol/l F ⁻ , 0,21-0,87 mol/l Na ⁺ , pH=1,5-1,6	232	43	10,7	2,9
0,24-0,48 mol/l F ⁻ , 0,87-1,92 mol/l Na ⁺ , pH=1,5-1,6	19,1	7,6	2,5	0,8
0,48-0,91 mol/l F ⁻ , 0,21-0,87 mol/l Na ⁺ , pH=1,5-1,6	4,3	1,1	7,3	4,6
0,48-0,91 mol/l F ⁻ , 0,87-1,92 mol/l Na ⁺ , pH=1,5-1,6	4,5	0,8	1,7	1,1
0,91-3,86 mol/l F ⁻ , 0,21-0,36 mol/l Na ⁺ , pH=1,5-1,6	0,072	0,001	148	59
0,91-2,68 mol/l F ⁻ , 0,36-0,87 mol/l Na ⁺ , pH=1,5-1,6	1,4	0,2	17,1	3,8
0,91-3,86 mol/l F ⁻ , 0,87-1,48 mol/l Na ⁺ , pH=1,5-1,6	5,3	2,1	154	25

Tabelle A23 Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten des Aktivbeizens in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C bzgl. des analytischen Kinetikmodells.

Es wird angenommen, dass die für eine Natriumkonzentration ermittelten n_5 und n_8 konstant in den Natriumkonzentrationsbereichen sind, bei denen n_4 und n_7 konstant sind. Analog werden die Fluoridkonzentrationsbereiche für n_4 und n_7 angenommen.

Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_1 \left[\frac{1}{\min \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_1} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_2}} \right]$$

$$k_d' \left[\frac{\left(\frac{\text{g}}{\text{dm}^2} \right)}{\text{min}} \right],$$

$$k_A' \left[\frac{1}{\min \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_{11}}} \right]$$

$$k_a' \left[\frac{\left(\frac{\text{g}}{\text{dm}^2} \right)}{\text{min} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_4} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_5} \cdot \mu\text{m}} \right], \quad k_w' \left[\frac{1}{\text{min} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_7} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_8} \cdot \mu\text{m}} \right]$$

A24 Metalloberflächenstruktur (REM-Aufnahmen) von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C

- Struktur 1: ähnlich typische geätzte Oberflächenstruktur.

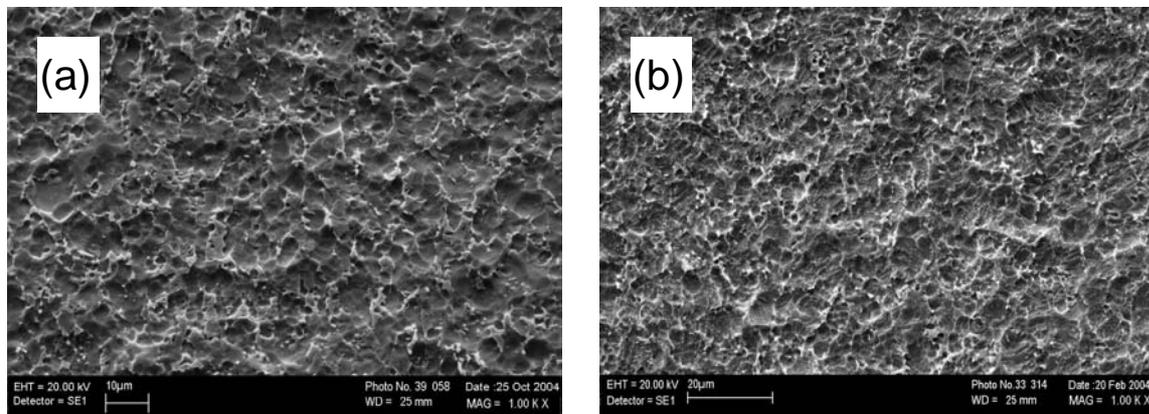


Abb. A24.1 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C, bei schwacher Kristallisation. a) In einer Lösung aus 11 g/l Na⁺ + 9 g/l F⁻, bei pH = 1,2 – 1,3, für 15 min. b) In einer Lösung aus 28 g/l Na⁺ + 9 g/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6, für 15 min.

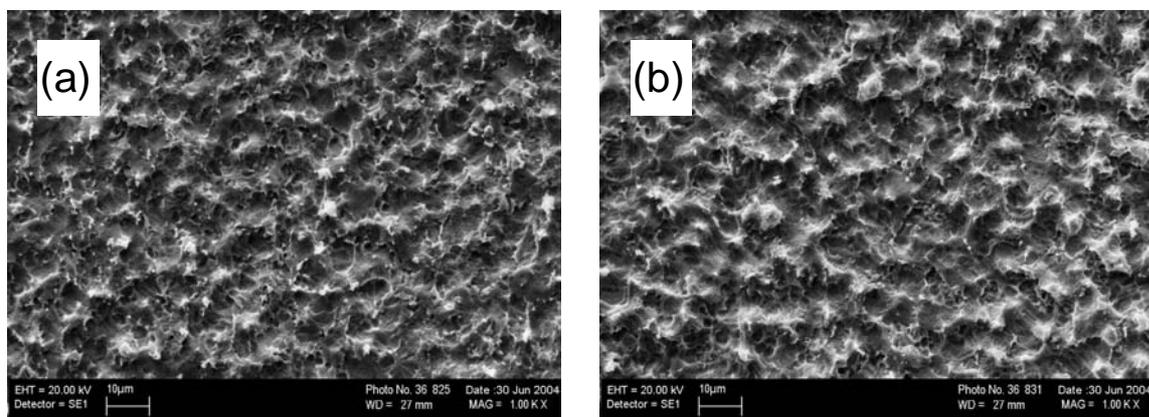


Abb. A24.2 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei 20°C, bei hoher Kristallisation. a) In einer Lösung aus 11 g/l Na⁺ + 9 g/l F⁻, bei pH = 1,3 – 1,4, für 15 min. b) In einer Lösung aus 36 g/l Na⁺ + 9 g/l F⁻, bei pH = 1,5 – 1,6, für 15 min.

- Struktur 2: grobe Struktur:

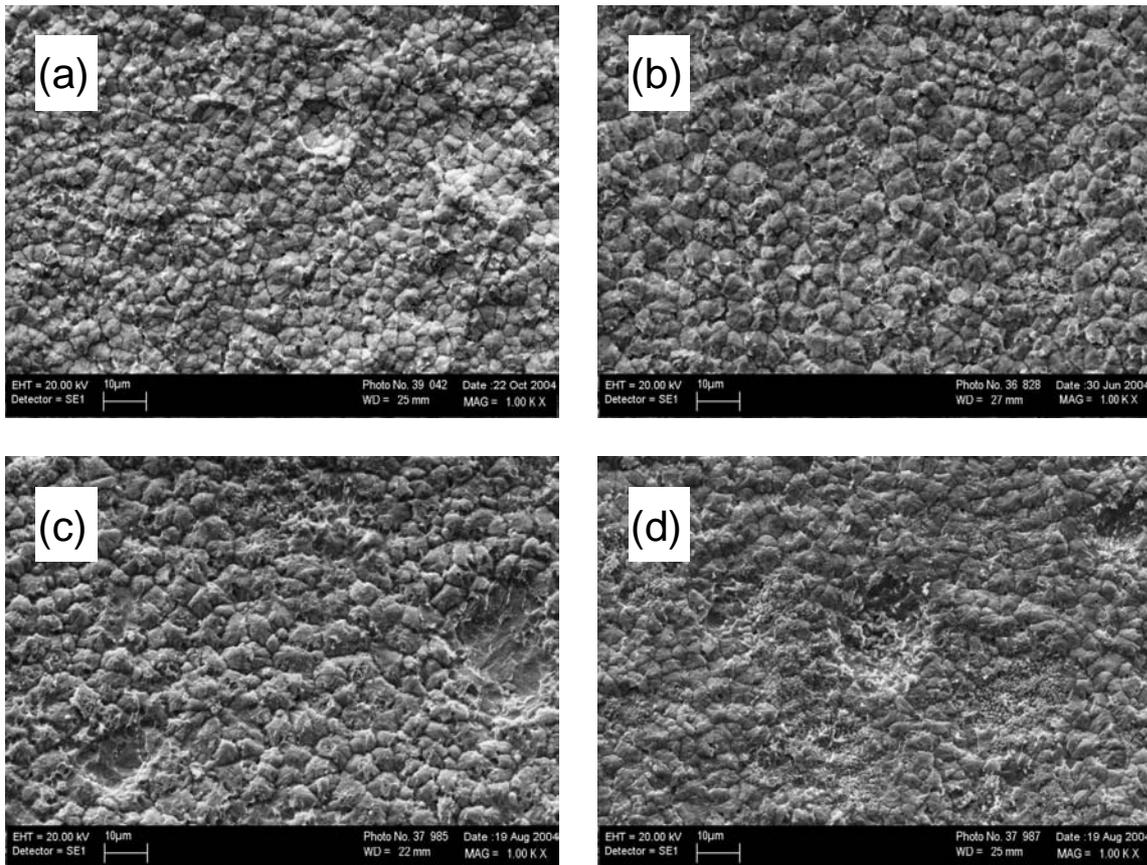


Abb. A24.3 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen bei 20°C , bei schneller Oberflächenbedeckung. a) In einer Lösung aus $11 \text{ g/l Na}^+ + 9 \text{ g/l F}^-$, bei $\text{pH} = 1,8$, für 15 min. b) In einer Lösung aus $33 \text{ g/l Na}^+ + 23 \text{ g/l F}^-$, bei $\text{pH} = 1,5 - 1,6$, für 15 min. c) In einer Lösung aus $14 \text{ g/l Na}^+ + 54 \text{ g/l F}^-$, bei $\text{pH} = 1,5 - 1,6$, für 15 min. d) In einer Lösung aus $14 \text{ g/l Na}^+ + 54 \text{ g/l F}^-$, bei $\text{pH} = 1,5 - 1,6$, für 15 min.

A25 Qualitative Auswertung der Haftfestigkeit der Kristallschichten auf den Titanproben (Gittertest)

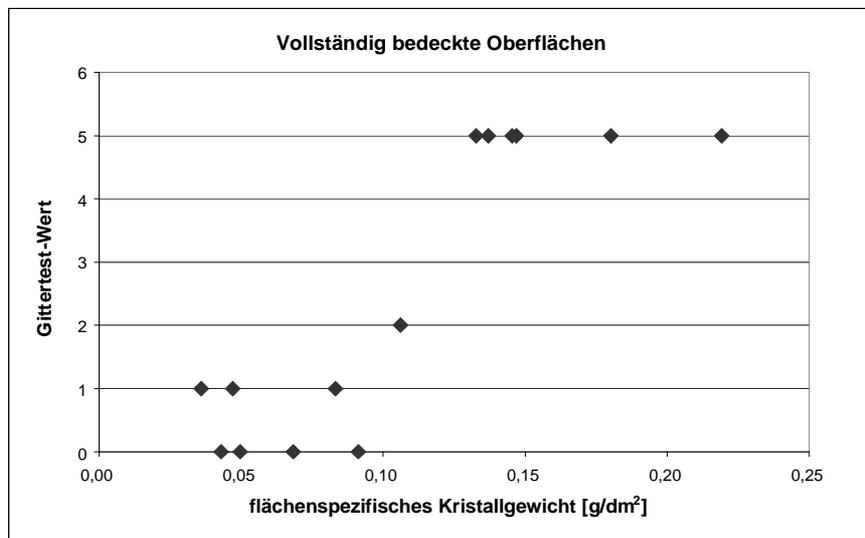


Abb. A25 Wert bzgl. der Haftung der Kristallschicht auf der Titanoberfläche nach dem Gittertest (s. Auswertung im Kap. 4.7) in Abhängigkeit des flächenspezifischen Kristallgewichtes, bei vollständig bedeckten Metalloberfläche.

A26 Einfluss der Temperatur auf die Parameter c_o , X_o , c_o/k , X_o/k' beim Aktivbeizen in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen

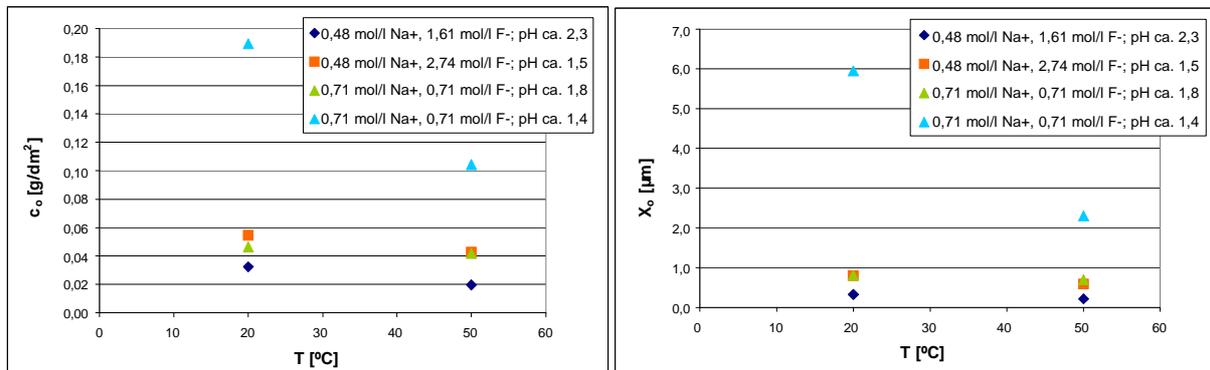


Abb. A26.1 Abhängigkeit der Parameter c_o und X_o von der Temperatur in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen.

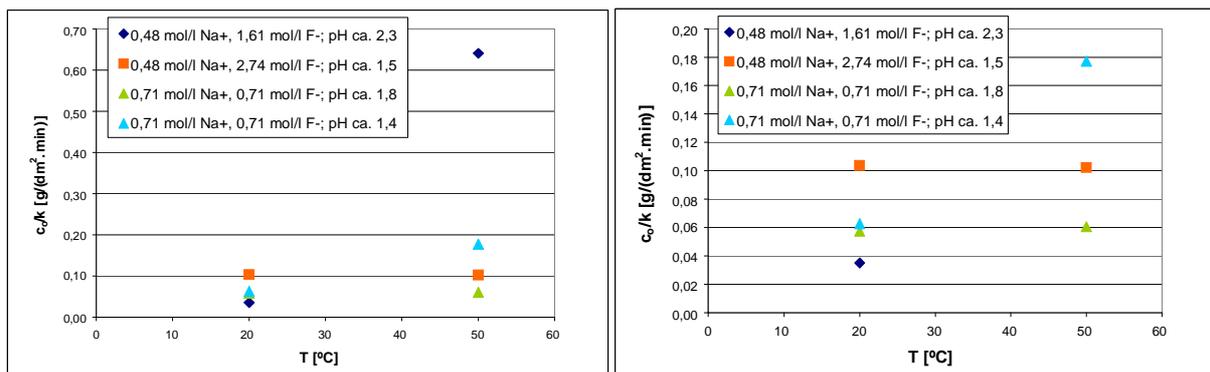


Abb. A26.2 Abhängigkeit des Quotientes c_o/k von der Temperatur in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen.

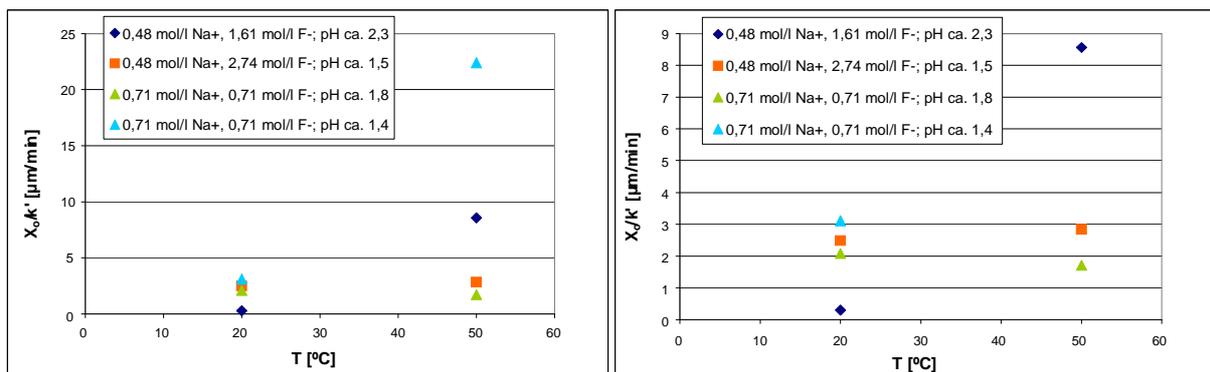


Abb. A26.2 Abhängigkeit des Quotientes X_o/k' von der Temperatur in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen.

A27 Ergebnisse des Aktivbeizens in HBF₄- und NaNO₃-Lösungen bei 20°C

- pH = 1,7:

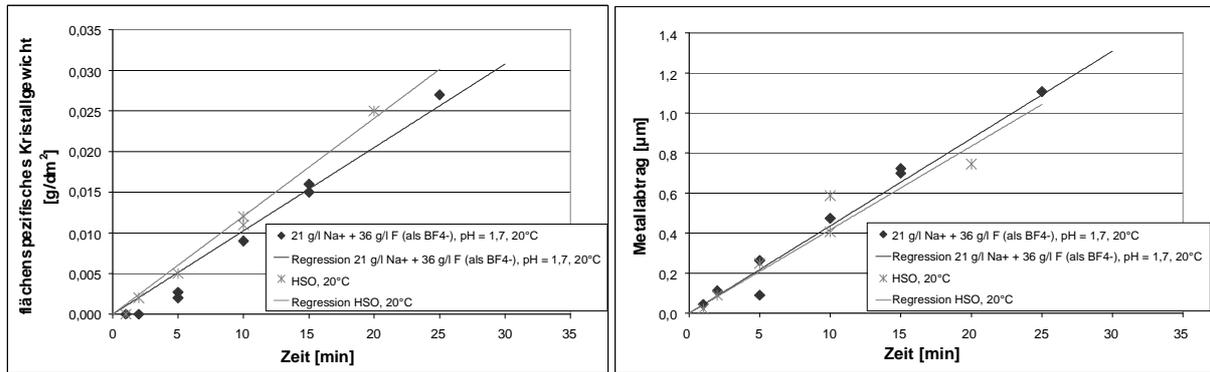


Abb. A27.1 Flächenspezifisches Kristallgewicht und Metallabtrag beim Aktivbeizen in einer Lösung aus 21 g/l Na⁺ und 36 g/l F⁻ (als BF₄⁻) (2,83 mol/l (Na⁺+F⁻)) bei pH = 1,7 und 20°C mit wachsender Zeit, im Vergleich zum Aktivbeizen in der HSO-Lösung bei 20°C.

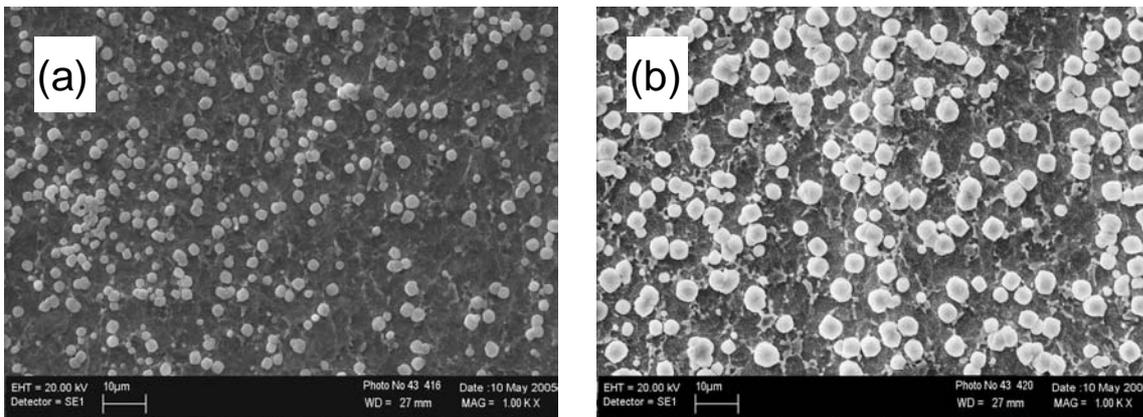


Abb. A27.2 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer Lösung aus 21 g/l Na⁺ und 36 g/l F⁻ (als BF₄⁻) (2,83 mol/l (Na⁺+F⁻)) bei pH = 1,7 und 20°C, für: a) 5 min, b) 15 min.

- pH = 0,5:

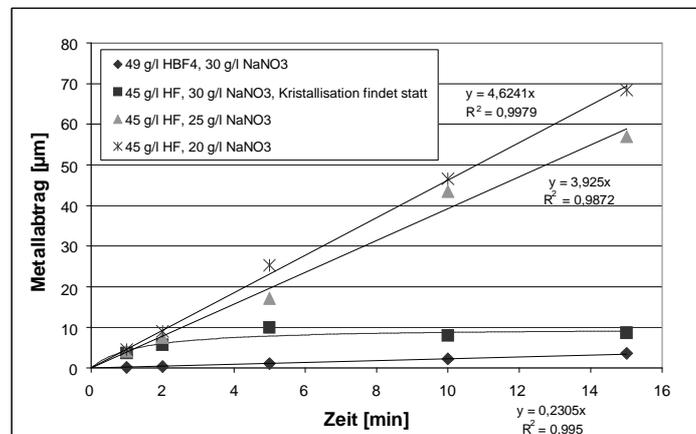


Abb. A27.3 Metallabtrag beim Aktivbeizen in einer Na⁺- und BF₄⁻-haltigen Lösung bei pH = 0,5 und 20°C mit wachsender Zeit, im Vergleich zum Aktivbeizen in Na⁺- und F⁻-haltigen Lösungen bei pH = 0,5 und 20°C.

A28 Experimentelle Daten des flächenspezifischen Kristallgewichtes und Metallabtrages in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50°C mit wachsender Zeit

Die Regressionen der experimentellen Werte wurden nach Gleichungen (7-16) und (7-17) („Saturation-Growth-Model“) mit dem Softwareprogramm „CurveExpert 1.3“ durchgeführt.

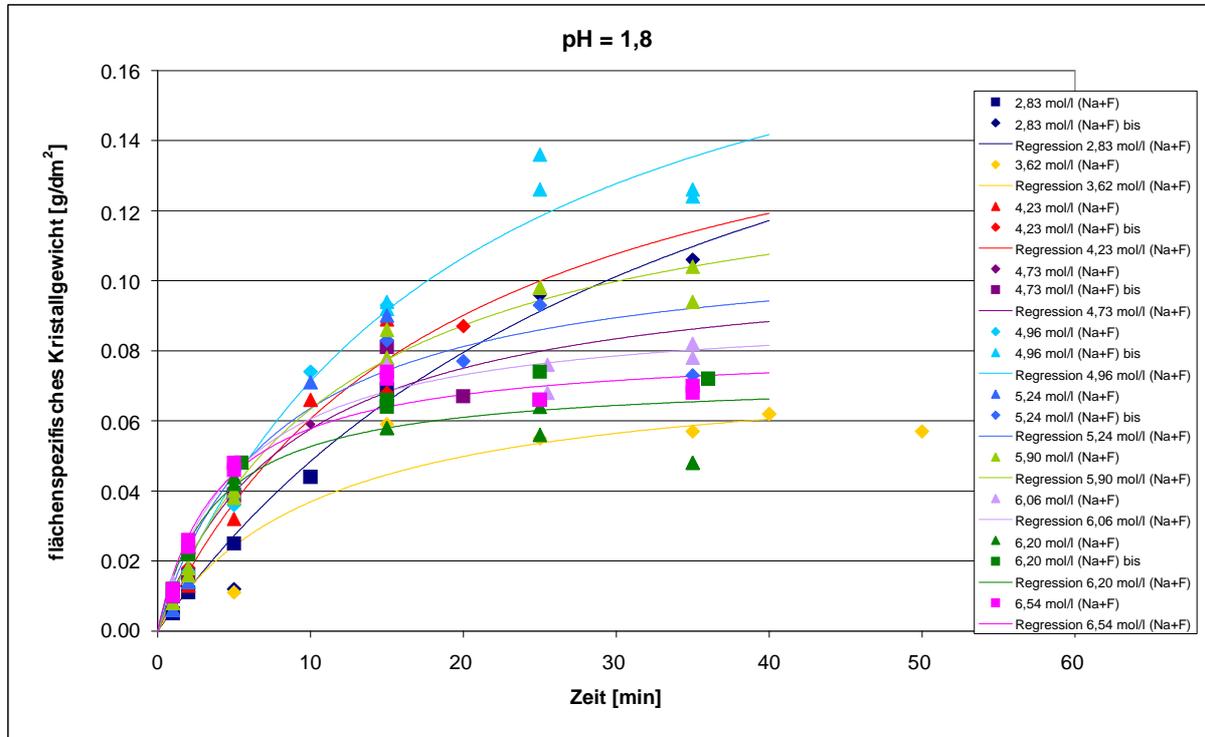


Abb. A28.1 Flächenspezifisches Kristallgewicht in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , mit wachsender Behandlungszeit.

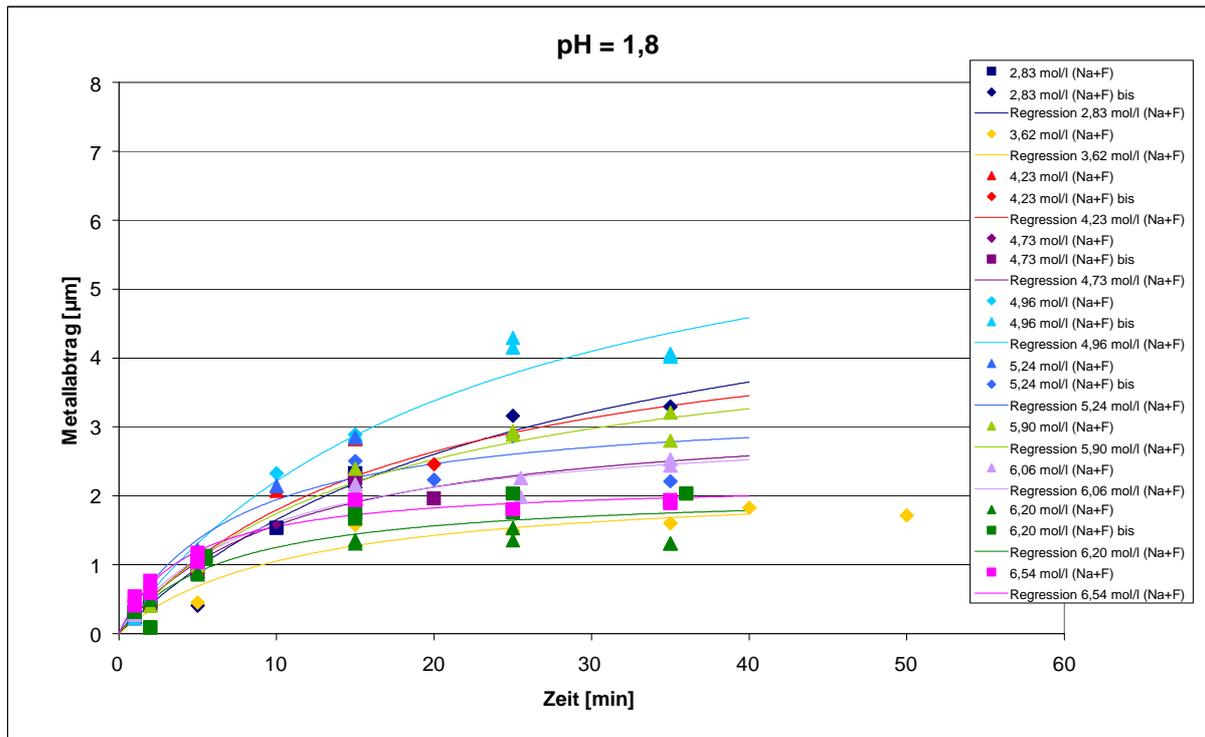


Abb. A28.2 Metallabtrag in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , mit wachsender Behandlungszeit.

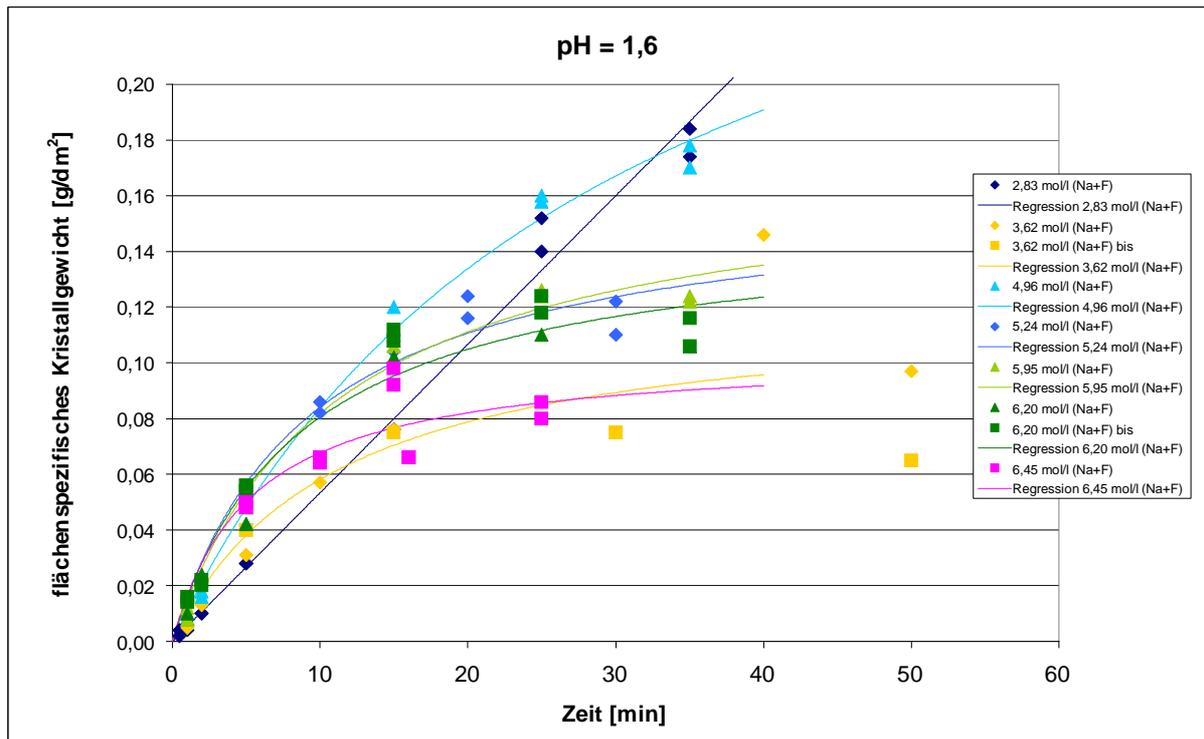


Abb. A28.3 Flächenspezifisches Kristallgewicht in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , mit wachsender Behandlungszeit.

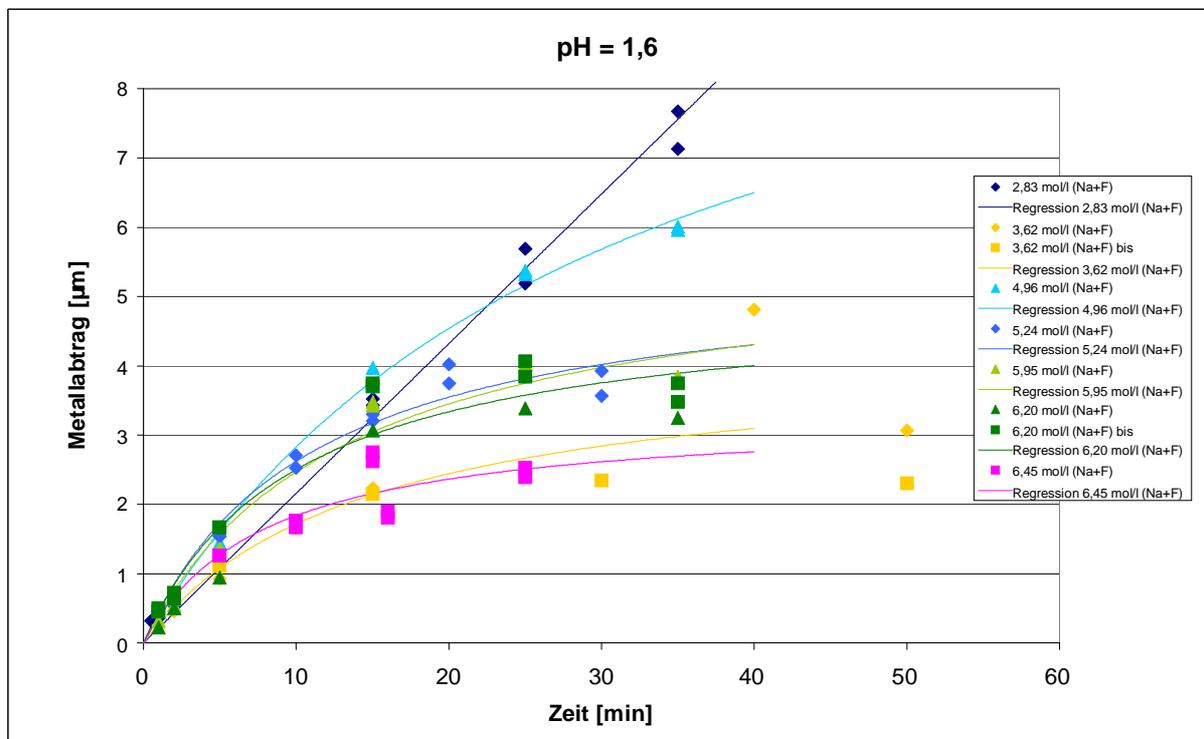


Abb. A28.3 Metallabtrag in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei $\text{pH} = 1,6 - 1,7$ und 50°C , mit wachsender Behandlungszeit.

A29 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50 °C (entsprechend Kap. 7.7)

(\varnothing : Mittelwert des ermittelten äquivalenten Durchmessers der Kristallpartikel. S. Kap. 4.6)

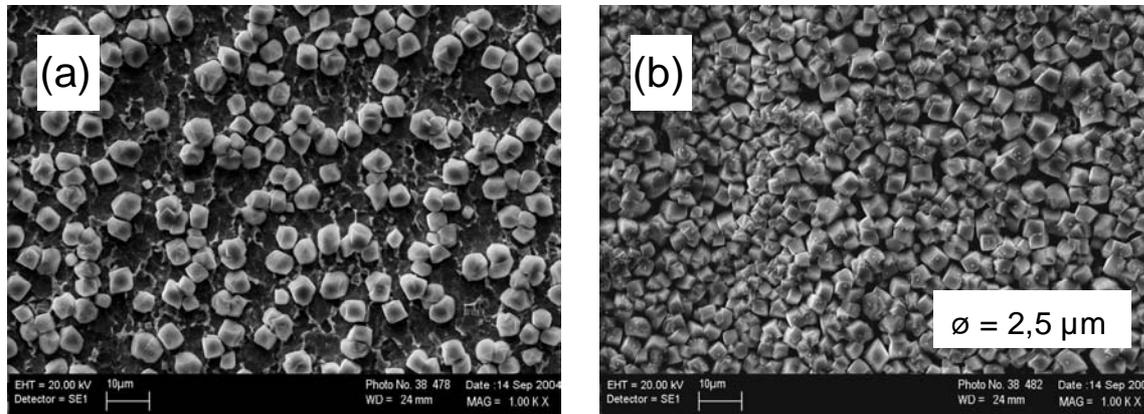


Abb. A29.1 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit 2,59 mol/l ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei pH = 1,6 und 50°C, für: a) 5 min (0,024 g/dm² erreicht), b) 15 min (0,077 g/dm² erreicht).

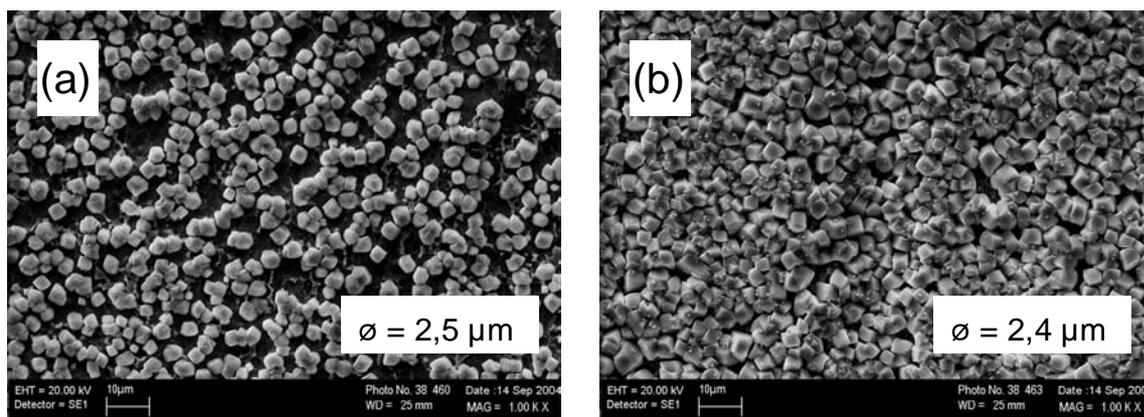


Abb. A29.2 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit 2,83 mol/l ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei pH = 1,8 und 50°C, für: a) 5 min (0,025 g/dm² erreicht), b) 15 min (0,069 g/dm² erreicht).

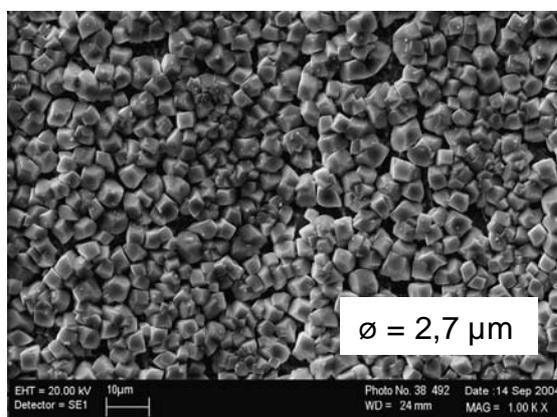


Abb. A29.3 REM-Aufnahme von einem aktivgebeizten Ti64-Bleche in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit 2,94 mol/l ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei pH = 1,8 und 50°C, für 15 min (0,065 g/dm² erreicht).

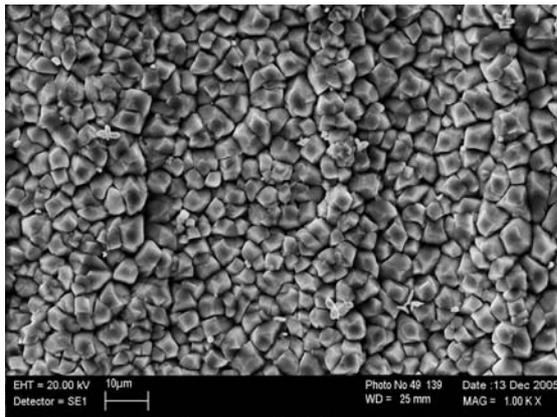


Abb. A29.4 REM-Aufnahme von einem aktivgebeizten Ti64-Bleche in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $3,62 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , für 35 min ($0,057 \text{ g/dm}^2$ erreicht).

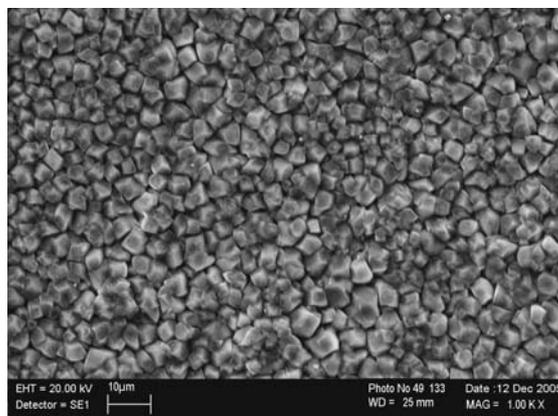
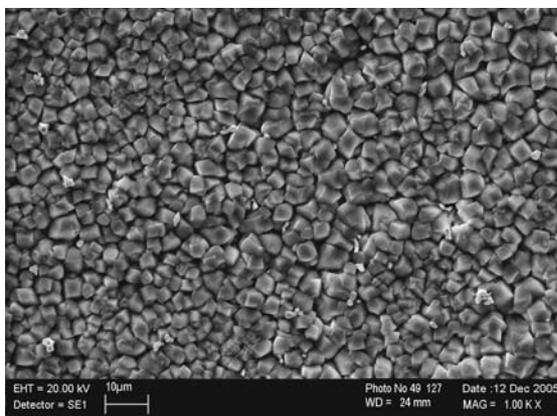


Abb. A29.5 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $3,62 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , für: a) 30 min ($0,075 \text{ g/dm}^2$ erreicht), b) 50 min ($0,065 \text{ g/dm}^2$ erreicht).

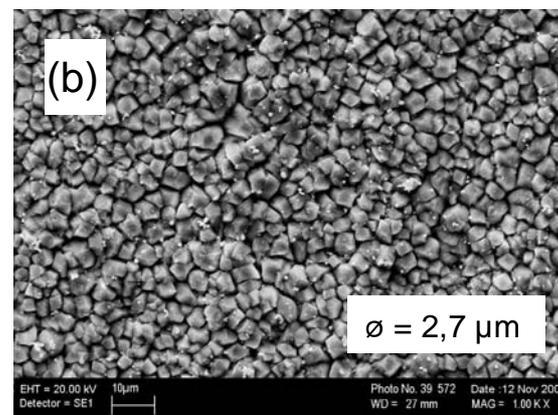
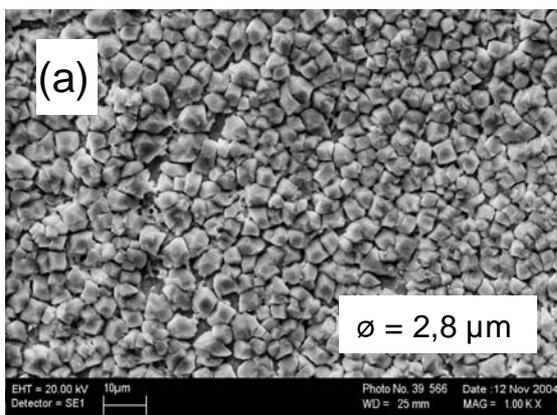


Abb. A29.6 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $4,23 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8 - 1,9$ und 50°C , für: a) 5 min ($0,035 \text{ g/dm}^2$ erreicht), b) 10 min ($0,051 \text{ g/dm}^2$ erreicht).

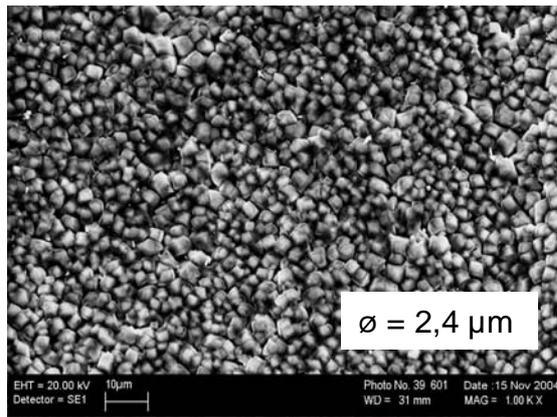


Abb. A29.7 REM-Aufnahme von einem aktivgebeizten Ti64-Bleche in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $4,23 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8 - 1,9$ und 50°C , für 15 min ($0,049 \text{ g/dm}^2$ erreicht).

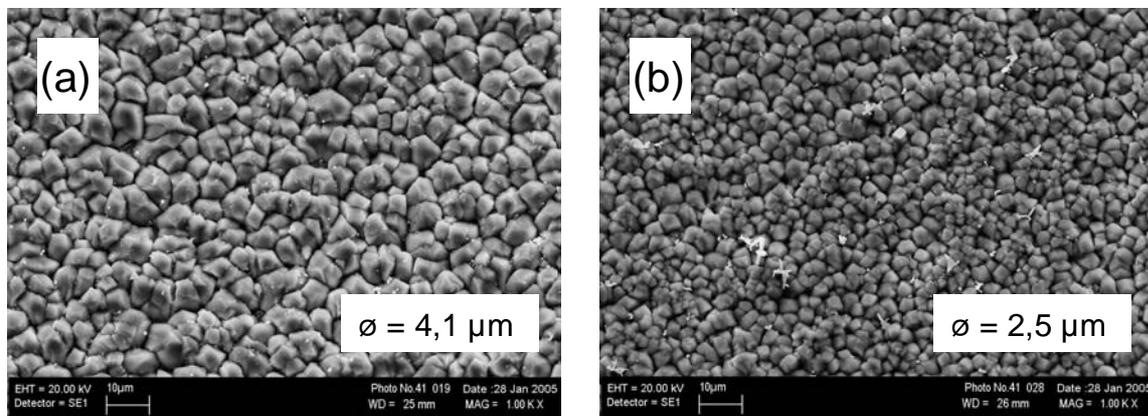


Abb. A29.8 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $4,73 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , für: a) 10 min ($0,059 \text{ g/dm}^2$ erreicht), b) 15 min ($0,059 \text{ g/dm}^2$ erreicht).

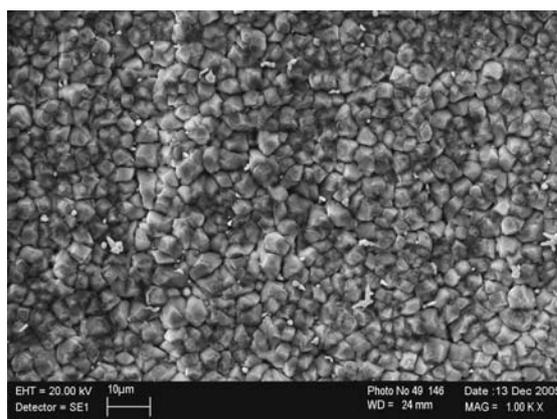


Abb. A29.9 REM-Aufnahme von einem aktivgebeizten Ti64-Bleche in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $4,96 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,9 - 2,0$ und 50°C , für 20 min ($0,030 \text{ g/dm}^2$ erreicht).

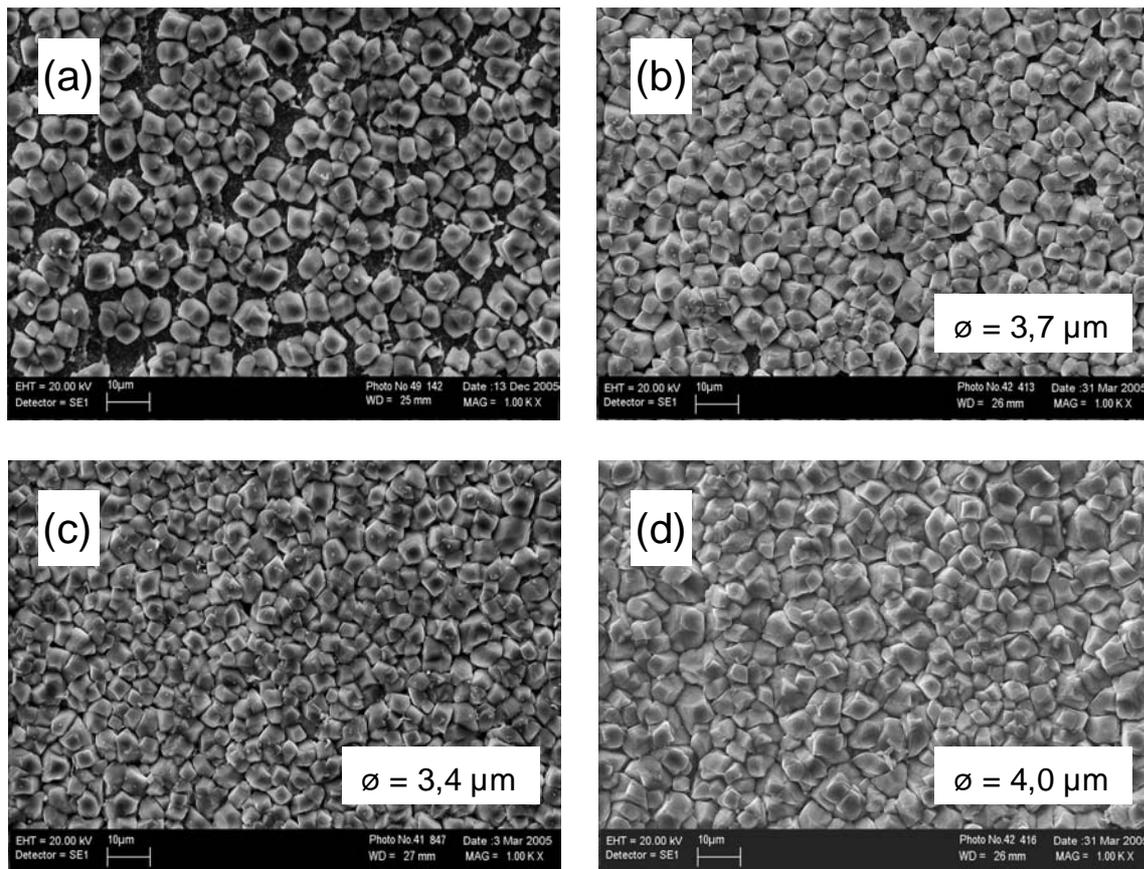


Abb. A29.10 REM-Aufnahmen von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $5,24 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , für: a) 5 min ($0,040 \text{ g/dm}^2$ erreicht), b) 10 min ($0,071 \text{ g/dm}^2$ erreicht), c) 15 min ($0,090 \text{ g/dm}^2$ erreicht), d) 20 min ($0,077 \text{ g/dm}^2$ erreicht).

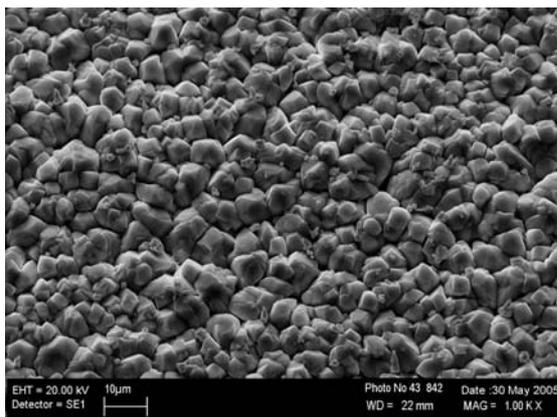


Abb. A29.11 REM-Aufnahme von einem aktivgebeizten Ti64-Bleche in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $6,20 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , für 25 min ($0,110 \text{ g/dm}^2$ erreicht).

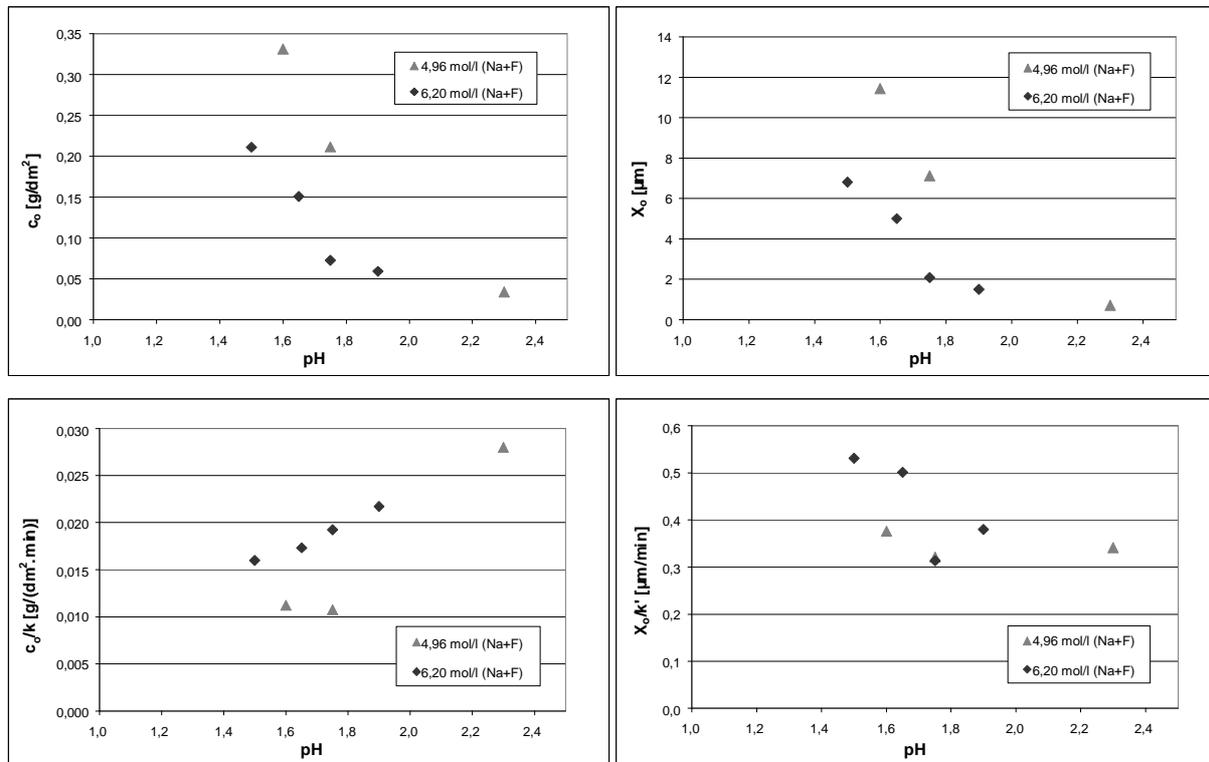
A30 Kinetikparameter (c_o , X_o , c_o/k und X_o/k') in Abhängigkeit des pH-Wertes bzgl. der NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50°C 

Abb. A30 Abhängigkeit der Kinetikparameter c_o , X_o , c_o/k und X_o/k' von dem pH-Wert in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen mit 4,96 mol/l ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$) und 6,20 mol/l ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$) bei 50°C .

A31 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50°C nach dem integralen Kinetikmodell

- Reaktionsordnungen:

Siehe Werte ebenso in Tabelle 7.2.

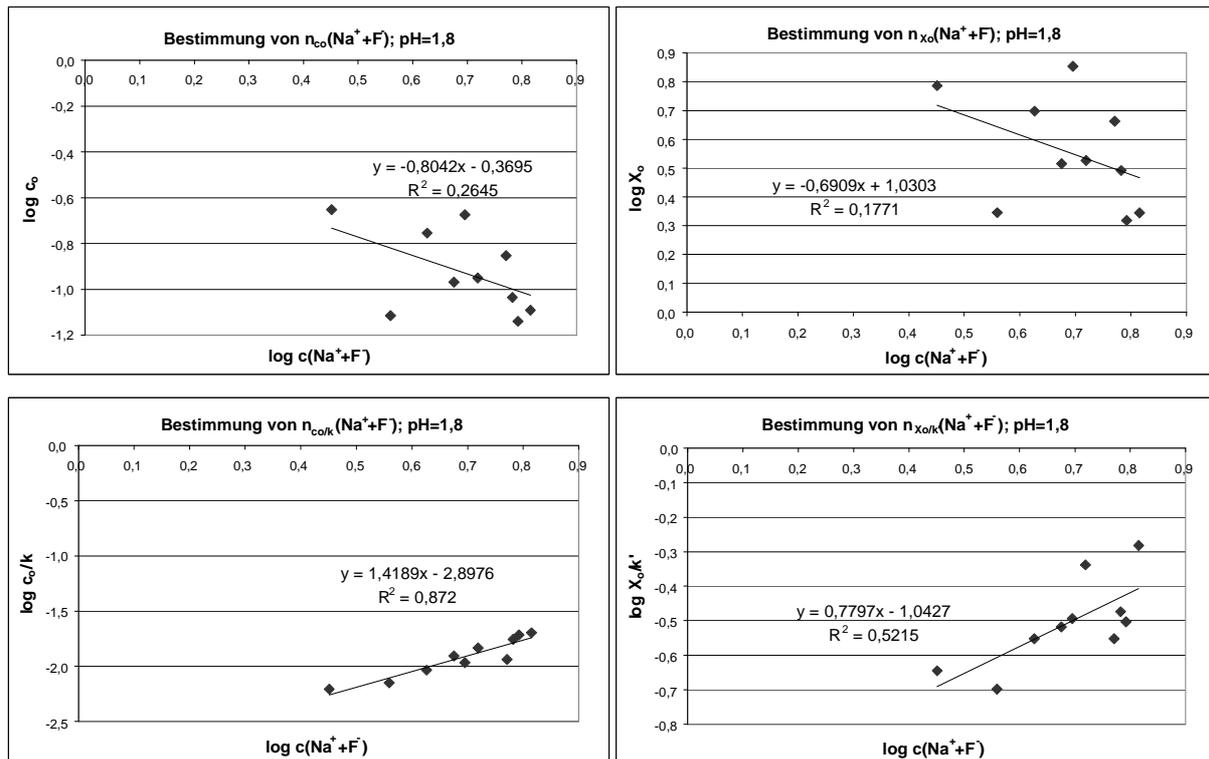


Abb. A31.1 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens $n_{c_o}, n_{x_o}, n_{c_o/k}, n_{x_o/k'}$ bzgl. der Konzentration von Natrium- und Fluoridionen in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen, bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C .

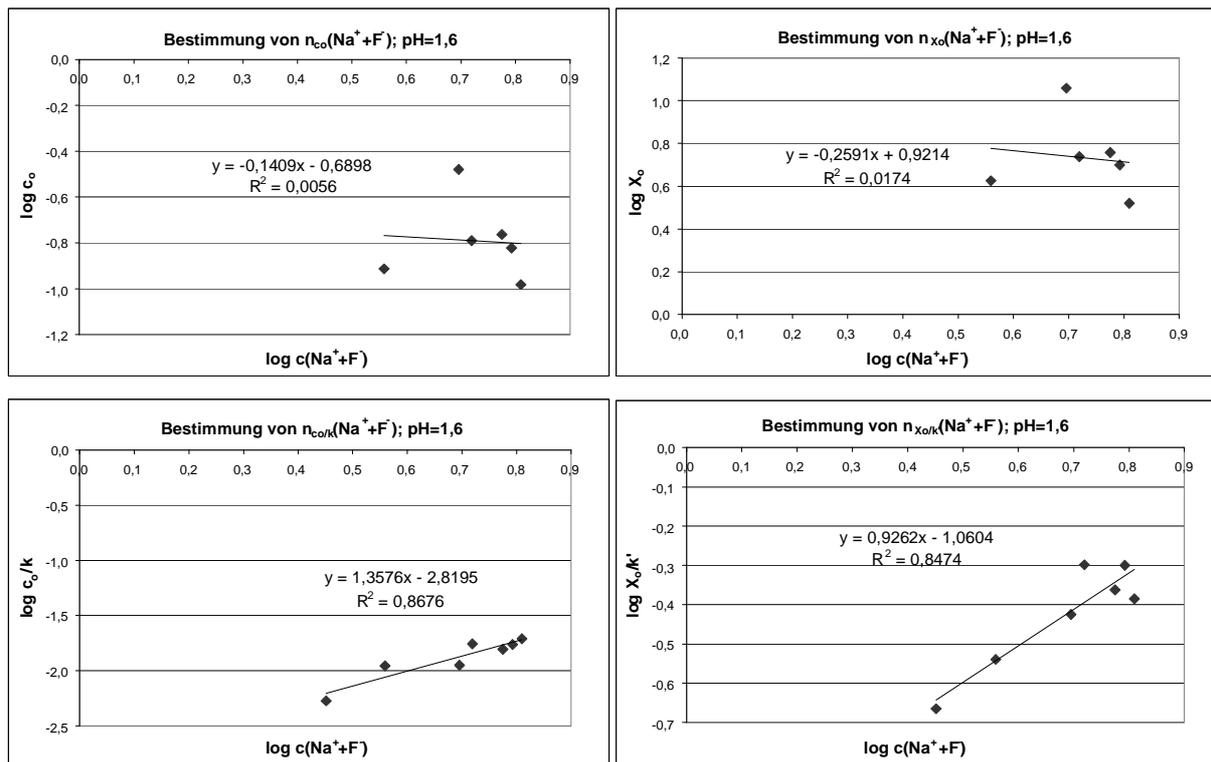


Abb. A31.1 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens n_{c_o} , n_{X_o} , $n_{c_o/k}$, $n_{X_o/k'}$ bzgl. der Konzentration von Natrium- und Fluoridionen in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen, bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C .

- Geschwindigkeitskonstanten:

	Wert	Sx
k_1^{GI}	0,35	0,13
k_K^{GI}	0,0097	0,0038
k_1^{GII}	0,14	0,02
k_K^{GII}	0,074	0,032

Tabelle A31 Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten des Aktivbeizens in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50°C bzgl. des integralen Kinetikmodells.

Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_1^{\text{GI}} \left[\frac{\mu\text{m}}{\min \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_{\text{Xo}/k'}}} \right]$$

$$k_K^{\text{GI}} \left[\frac{\left(\frac{\text{g}}{\text{dm}^2} \right)}{\min \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_{\text{co}/k}}} \right]$$

$$k_1^{\text{GII}} \left[\frac{\mu\text{m}}{\min \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_{\text{Xo}}}} \right]$$

$$k_K^{\text{GII}} \left[\frac{\left(\frac{\text{g}}{\text{dm}^2} \right)}{\min \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{n_{\text{co}}}} \right]$$

A32 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in NaNO₃- und HBF₄-haltigen Lösungen bei 50°C nach dem integralen Kinetikmodell im hohen Konzentrationsbereich (4,2 – 6,5 mol/l (Na⁺+F⁻))

- Reaktionsordnungen:

	$n_{c_o}(\text{Na}^+ + \text{F}^-)$	$n_{\text{X}_o}(\text{Na}^+ + \text{F}^-)$	$n_{c_o/k}(\text{Na}^+ + \text{F}^-)$	$n_{\text{X}_o/k}(\text{Na}^+ + \text{F}^-)$
pH = 1,6 5,2 – 6,5 mol/l (Na ⁺ +F ⁻)	-1,6036	-1,8317	0,3311	-0,6832
pH = 1,8 4,2 – 6,5 mol/l (Na ⁺ +F ⁻)	-1,7610	-1,7732	1,6137	0,6791

Tabelle A32.1 Ermittelte Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in NaNO₃- und HBF₄-haltigen Lösungen im Konzentrationsbereich 4,2 – 6,5 mol/l (Na⁺+F⁻) bei 50°C bzgl. des integralen Kinetikmodells.

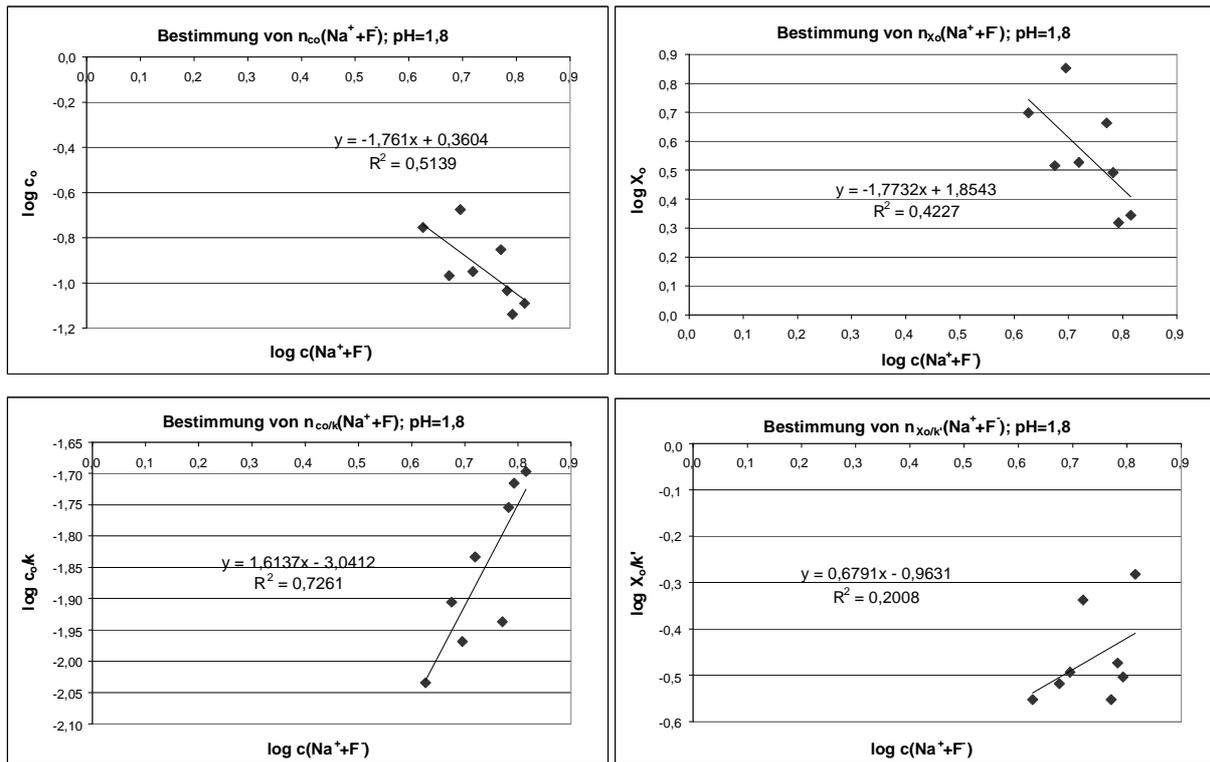


Abb. A32.1 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbleichens $n_{c_o}, n_{x_o}, n_{c_o/k}, n_{x_o/k}$ bzgl. der Konzentration von Natrium- und Fluoridionen in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen, bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , im Konzentrationsbereich $4,2 - 6,5 \text{ mol/l } (\text{Na}^+\text{+F})$.

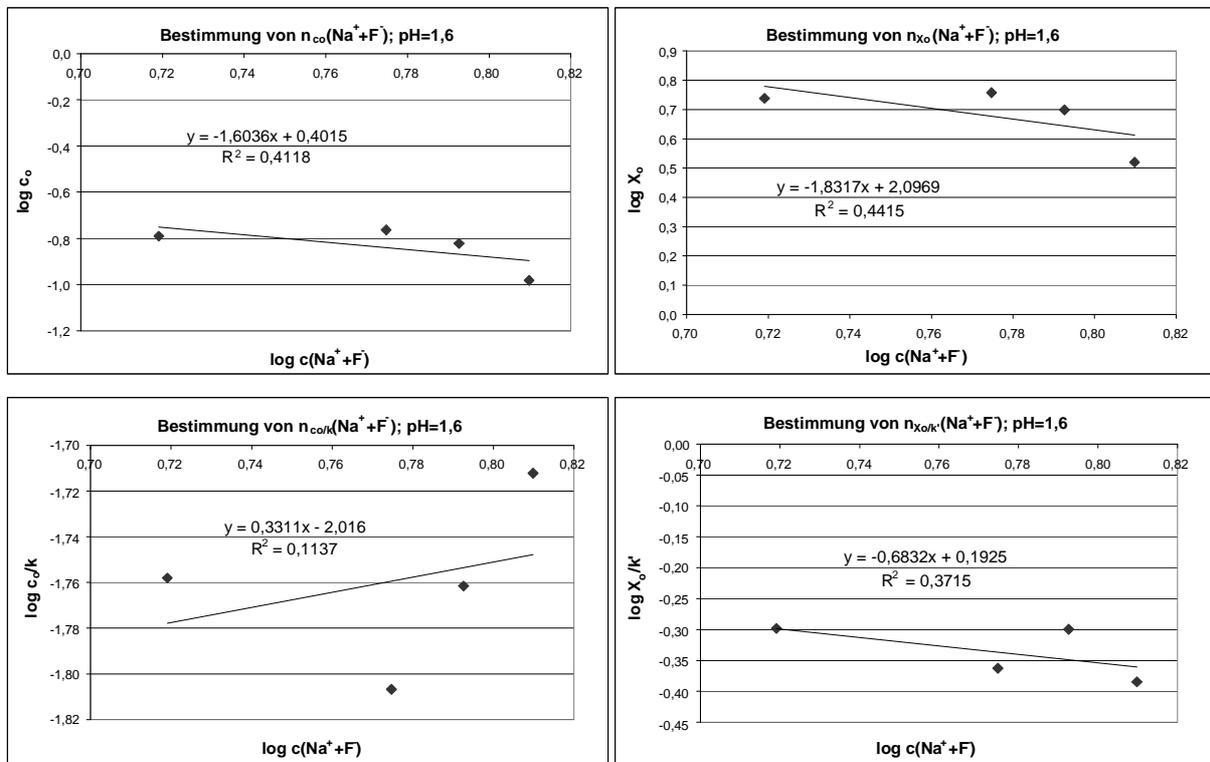


Abb. A32.1 Bestimmung der Reaktionsordnungen des Aktivbleichens $n_{c_o}, n_{x_o}, n_{c_o/k}, n_{x_o/k}$ bzgl. der Konzentration von Natrium- und Fluoridionen in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen, bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , im Konzentrationsbereich $5,2 - 6,5 \text{ mol/l } (\text{Na}^+\text{+F})$.

- *Geschwindigkeitskonstanten:*

	Wert	Sx
k_1^{GI}	1,0	0,2
k_K^{GI}	0,012	0,003
k_1^{GII}	1,3	0,3
k_K^{GII}	0,48	0,19

Tabelle A32.2 Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten des Aktivbeizens in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen im Konzentrationsbereich 4,2 – 6,5 mol/l ($\text{Na}^+ + \text{F}$) bei 50°C bzgl. des integralen Kinetikmodells.

Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten: siehe Anhang A31.

A33 Bestimmung der Kinetikparameter des Aktivbeizens in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen, bei 50°C nach dem analytischen Kinetikmodell

- *Reaktionsordnungen:*

n_1	-1,5211
n_2	9,5552
n_4	0,8106
n_5	-0,8060
n_7	1,6881
n_8	5,1816
n_{11}	0,2258

Tabelle A33.1 Ermittelte Reaktionsordnungen des Aktivbeizens in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50°C bzgl. des analytischen Kinetikmodells.

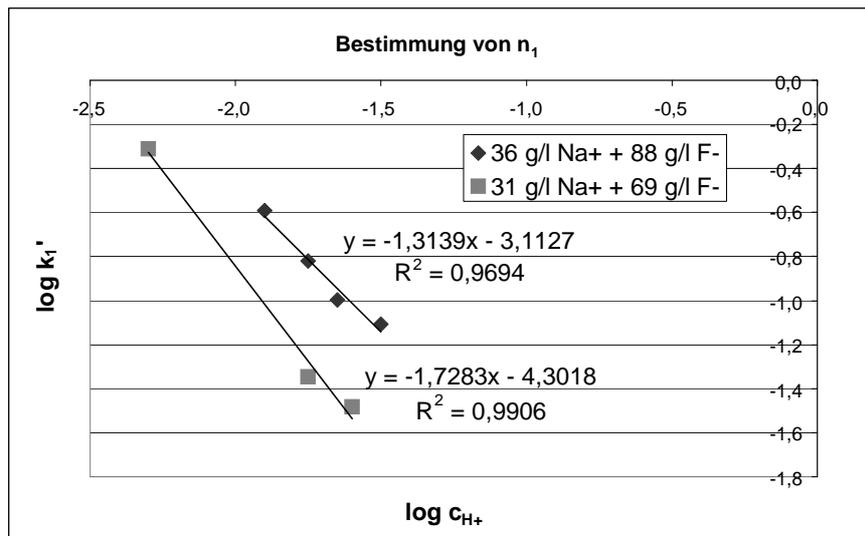


Abb. A33.1 Bestimmung von n_1 (Reaktionsordnung des Metallabtrages beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Wasserstoffionen) (bei NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50°C).

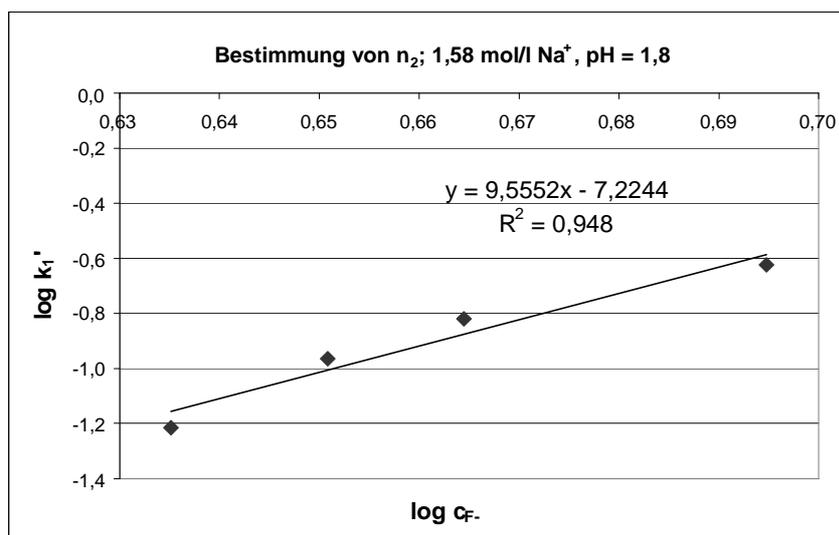


Abb. A33.2 Bestimmung von n_2 (Reaktionsordnung des Metallabtrages beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Fluoridionen) (bei NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen mit $1,58 \text{ mol/l Na}^+$, bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C).

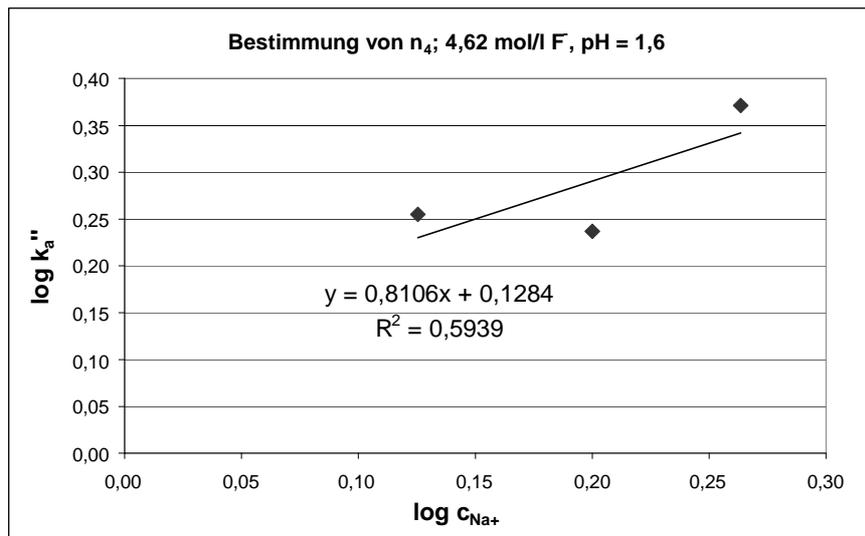


Abb. A33.3 Bestimmung von n_4 (Reaktionsordnung der Adsorption von Kristallkeimen beim Aktivweizen bzgl. der Konzentration von Natriumionen) (bei NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen mit 4,62 mol/l F⁻, bei pH = 1,6 und 50°C).

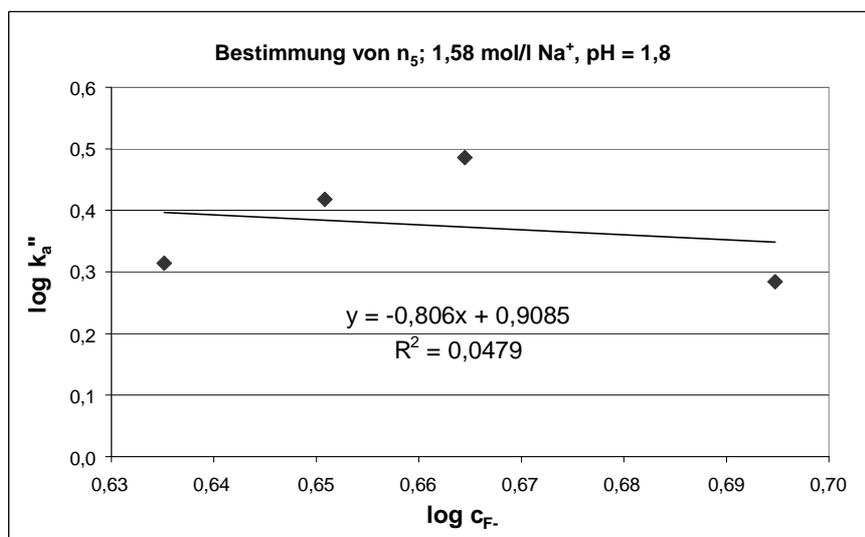


Abb. A33.4 Bestimmung von n_5 (Reaktionsordnung der Adsorption von Kristallkeimen beim Aktivweizen bzgl. der Konzentration von Fluoridionen) (bei NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen mit 1,58 mol/l F⁻, bei pH = 1,8 und 50°C).

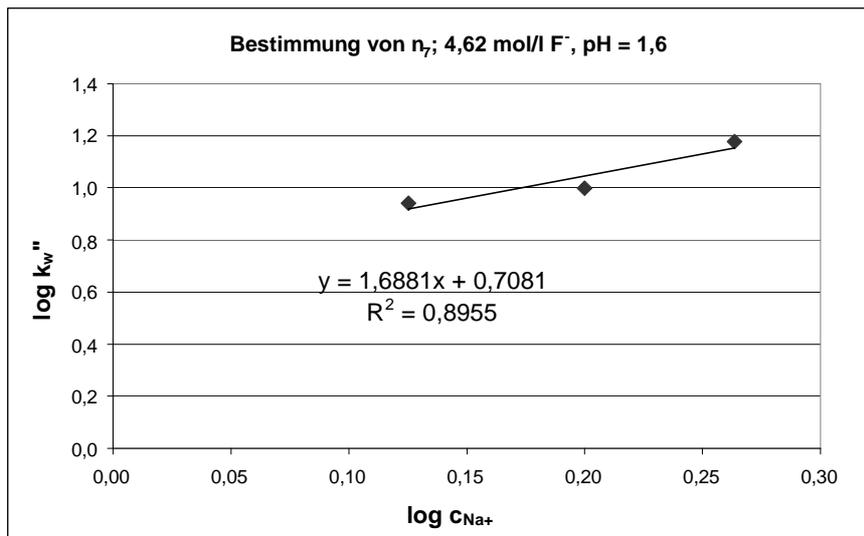


Abb. A33.5 Bestimmung von n_7 (Reaktionsordnung des Kristallwachstums beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Natriumionen) (bei $NaNO_3$ - und HBF_4 -haltigen Lösungen mit 4,62 mol/l F^- , bei pH = 1,6 und 50°C).

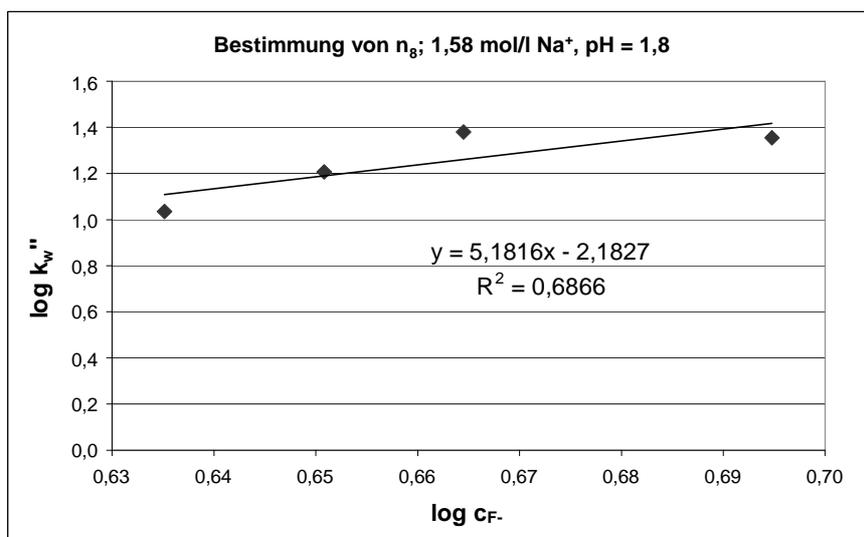


Abb. A33.6 Bestimmung von n_8 (Reaktionsordnung des Kristallwachstums beim Aktivbeizen bzgl. der Konzentration von Fluoridionen) (bei $NaNO_3$ - und HBF_4 -haltigen Lösungen mit 1,58 mol/l F^- , bei pH = 1,8 und 50°C).

- Geschwindigkeitskonstanten:

	Wert	Sx
k_1'	1,9E-10	1E-11
k_a'	5,3	0,4
k_w'	0,0025	0,0003
k_d'	49	
k_A'	1,4	

Tabelle A33.2 Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten des Aktivbeizens in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50°C bzgl. des analytischen Kinetikmodells.

Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten: siehe Anhang A23.

A34 Metalloberflächenstruktur (REM-Aufnahmen) von in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen bei 50°C aktivgebeizten Ti64-Bleichen

b: Mittelwert des Abstandes zwischen Rauigkeitsmaxima.

Der Abstand zwischen den Rauigkeitsmaxima bei den aktivgebeizten Metalloberflächen wurde anhand der REM-Aufnahmen mit der Software *Image Tool 3.0* bestimmt. Je Metallprobe wurden manuell 20 Stellen mit Hilfe des Programmes gemessen. Der Mittelwert des Abstandes (b) wurde letztlich für die jeweiligen Metallproben bzw. -strukturen abgeleitet.

Die erzeugten Metalloberflächenstrukturen wurden je nach Abstand zwischen den Rauigkeitsmaxima, in zwei verschiedenen Gruppen geteilt:

- Aktivgebeizte Metallflächenstruktur mit Abstand zwischen Rauigkeitsmaxima: $b \geq 4 \mu\text{m}$

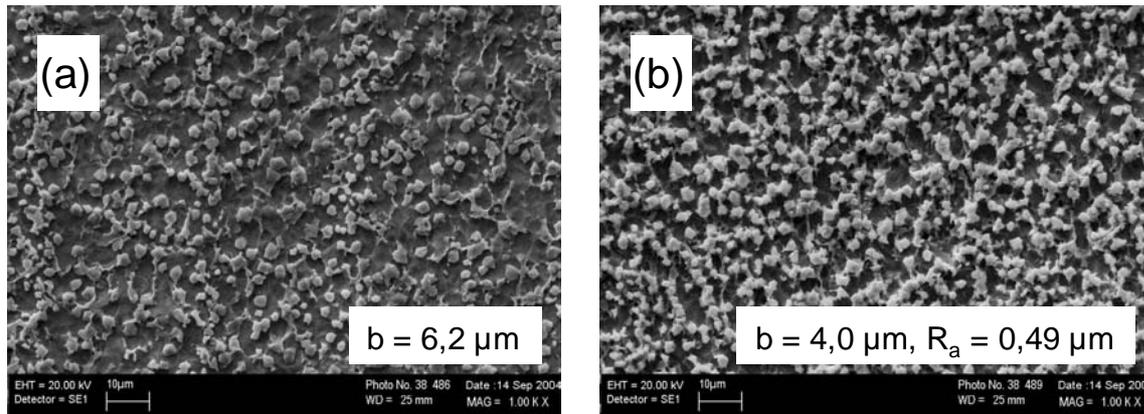


Abb. A34.1 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $2,59 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , für: a) 5 min ($0,024 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht), b) 15 min ($0,077 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

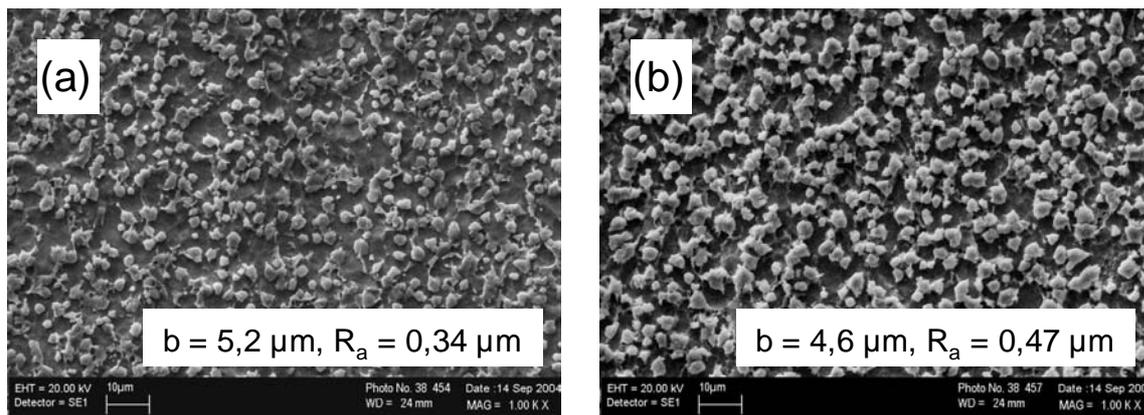


Abb. A34.2 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $2,83 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , für: a) 5 min ($0,025 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht), b) 15 min ($0,069 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

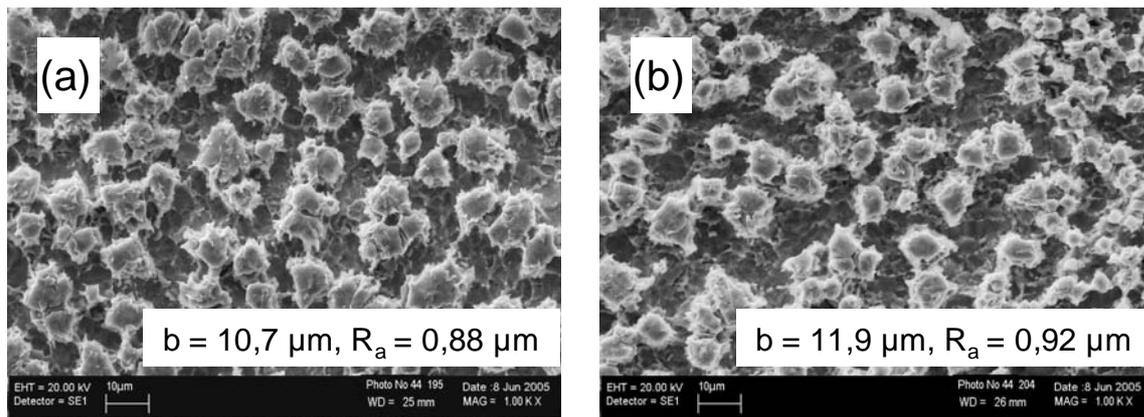


Abb. A34.3 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $2,83 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , für: a) 25 min ($0,140 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht), b) 35 min ($0,174 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

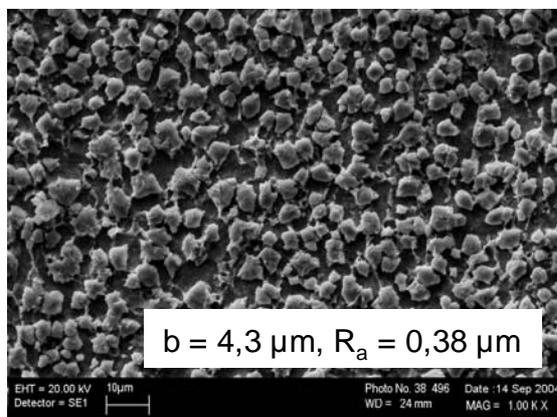


Abb. A34.4 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von einem aktivgebeizten Ti64-Blech in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $2,94 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , für 15 min ($0,065 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

- Aktivgebeizte Metallflächenstruktur mit Abstand zwischen Rauigkeitsmaxima: $b < 4 \mu\text{m}$

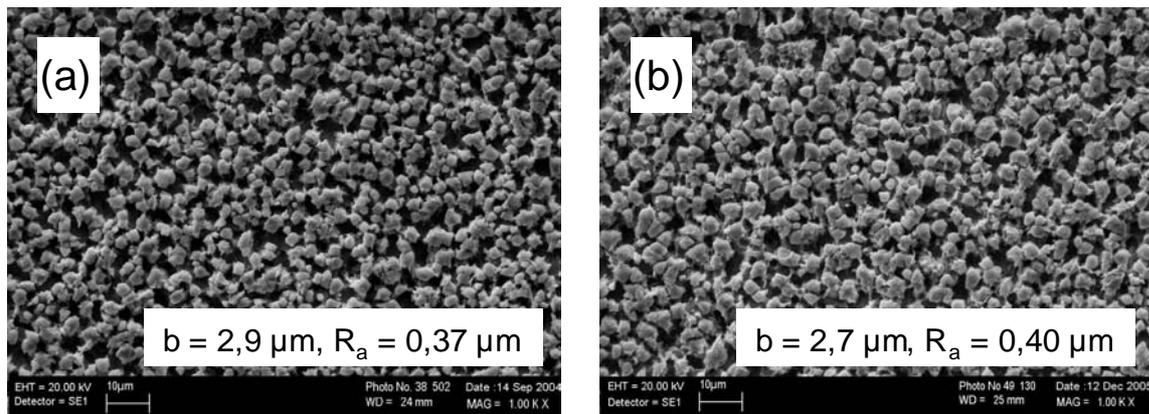


Abb. A34.5 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $3,62 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , für: a) 15 min ($0,076 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht), b) 30 min ($0,075 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

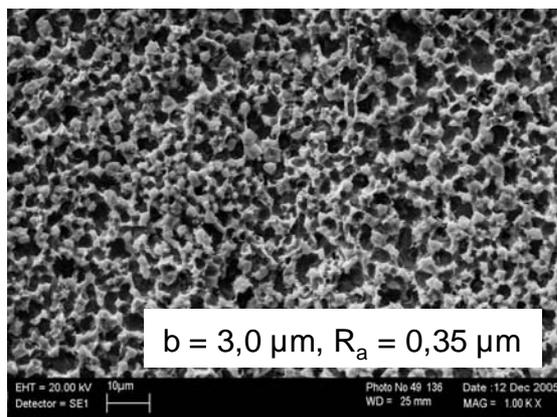


Abb. A34.6 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von einem aktivgebeizten Ti64-Blech in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $3,62 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , für 50 min ($0,065 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

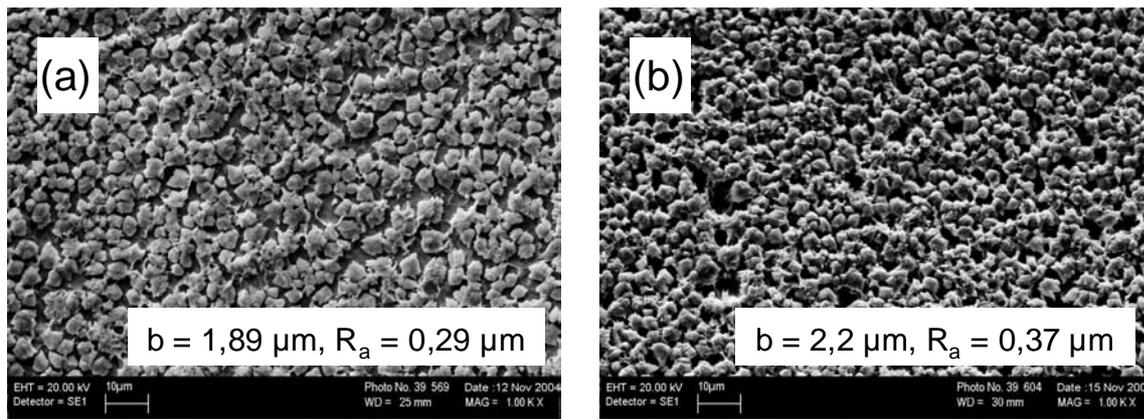


Abb. A34.7 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $4,23 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8 - 1,9$ und 50°C , für: a) 5 min ($0,035 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht), b) 15 min ($0,049 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

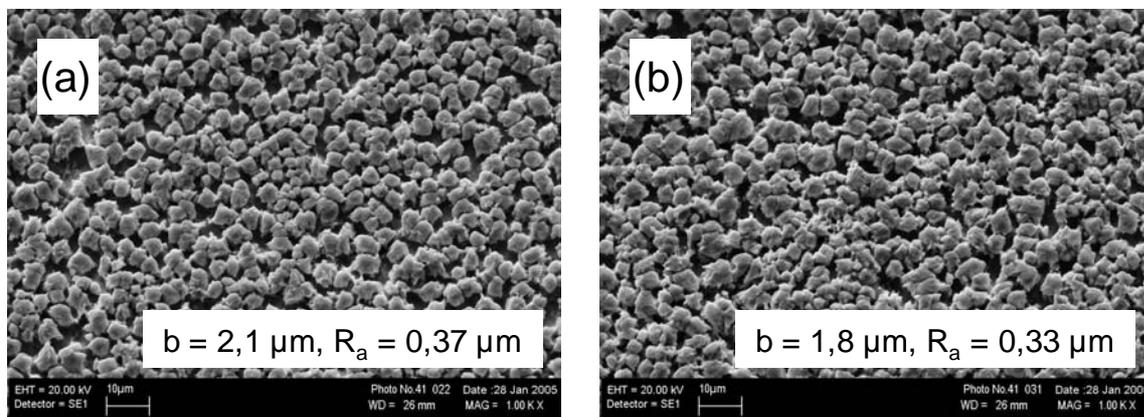


Abb. A34.8 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $4,73 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , für: a) 10 min ($0,059 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht), b) 15 min ($0,064 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

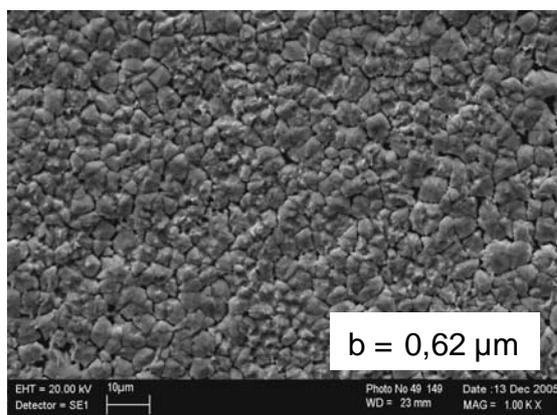


Abb. A34.9 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von einem aktivgebeizten Ti64-Blech in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $4,96 \text{ mol/l}$ ($\text{Na}^+ + \text{F}^-$), bei $\text{pH} = 1,9 - 2,0$ und 50°C , für 20 min ($0,030 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

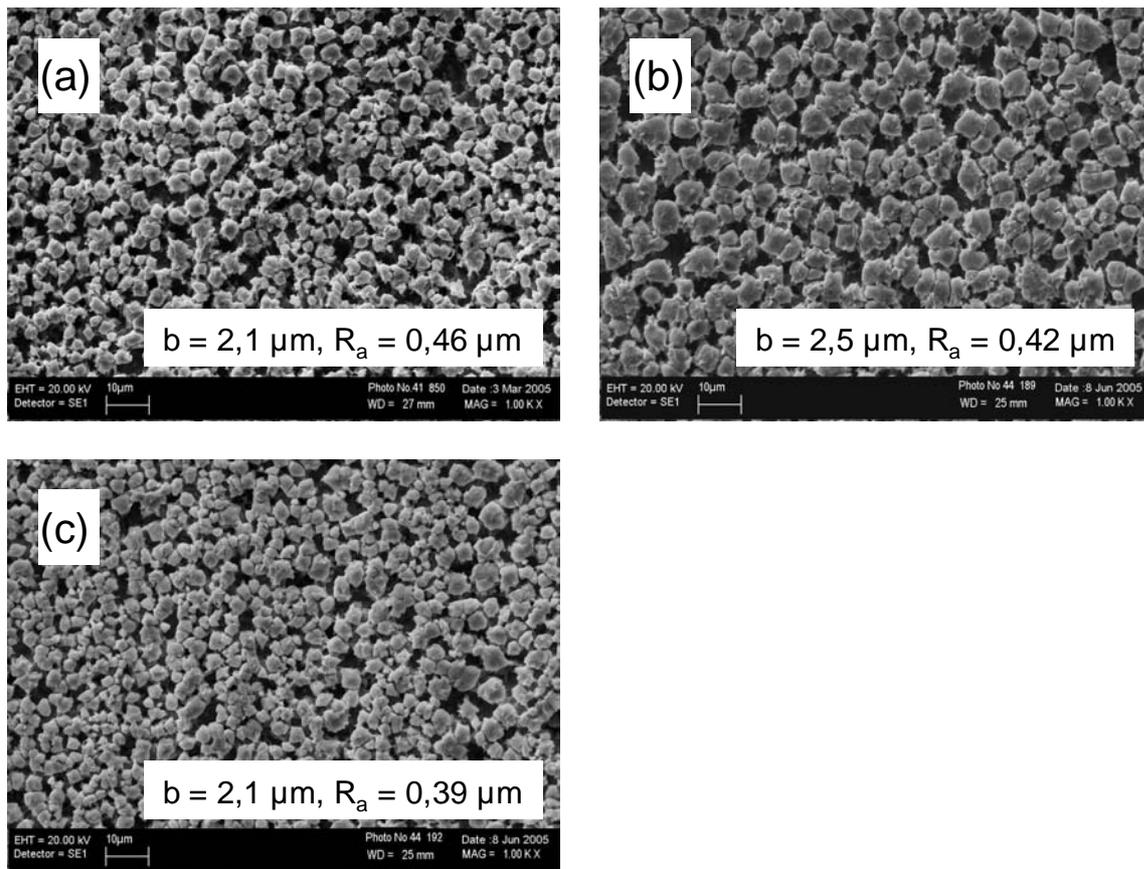


Abb. A34.10 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von aktivgebeizten Ti64-Blechen in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $5,24 \text{ mol/l} (\text{Na}^+ + \text{F}^-)$, bei $\text{pH} = 1,8$ und 50°C , für: a) 15 min ($0,090 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht), b) 20 min ($0,077 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht), c) 35 min ($0,073 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

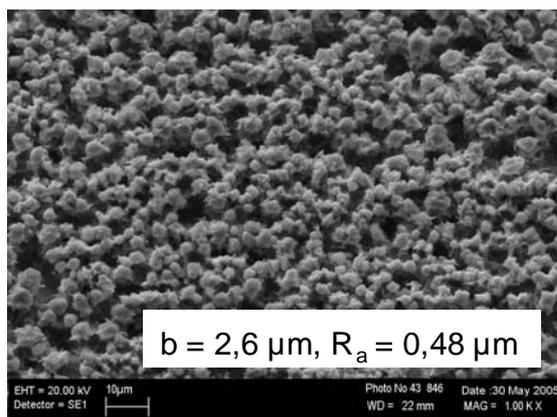


Abb. A34.11 REM-Aufnahmen der Metalloberflächenstruktur von einem aktivgebeizten Ti64-Blech in einer NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösung mit $6,20 \text{ mol/l} (\text{Na}^+ + \text{F}^-)$, bei $\text{pH} = 1,6$ und 50°C , für 25 min ($0,110 \text{ g/dm}^2$ Kristallschicht erreicht).

A35 Haftfestigkeit_A der galvanischen Beschichtung in Abhängigkeit vom beim Aktivbeizen in NaNO₃- und HBF₄-haltigen Lösungen bei 50°C erreichten Kristallgewicht

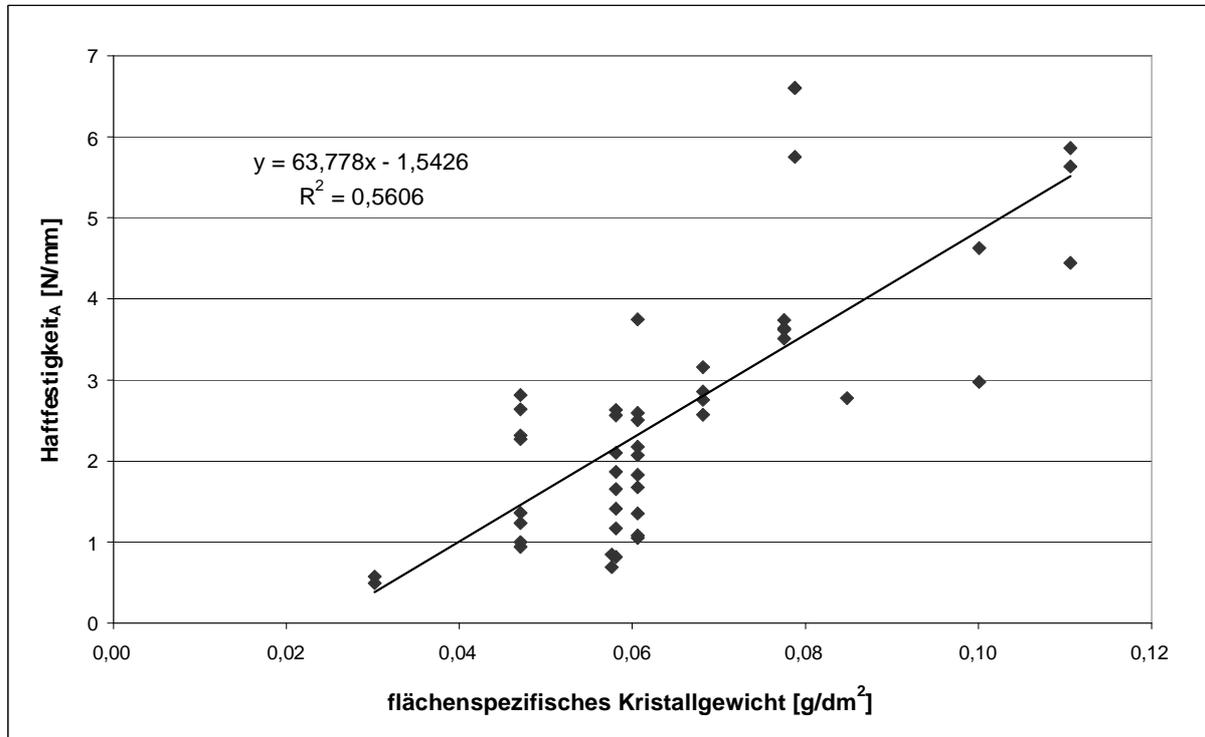


Abb. A35 Abhängigkeit der Haftfestigkeit_A (ermittelt mittels des Abziehtests) von beim Aktivbeizen in NaNO₃- und HBF₄-haltigen Lösungen bei 50°C erreichten flächenspezifischen Kristallgewicht.

A36 Korrosionspotenzial von Ti64 in verschiedenen Aktivbeizlösungen

Die Ti64-Proben wurden vor den Messungen vorgeätzt.

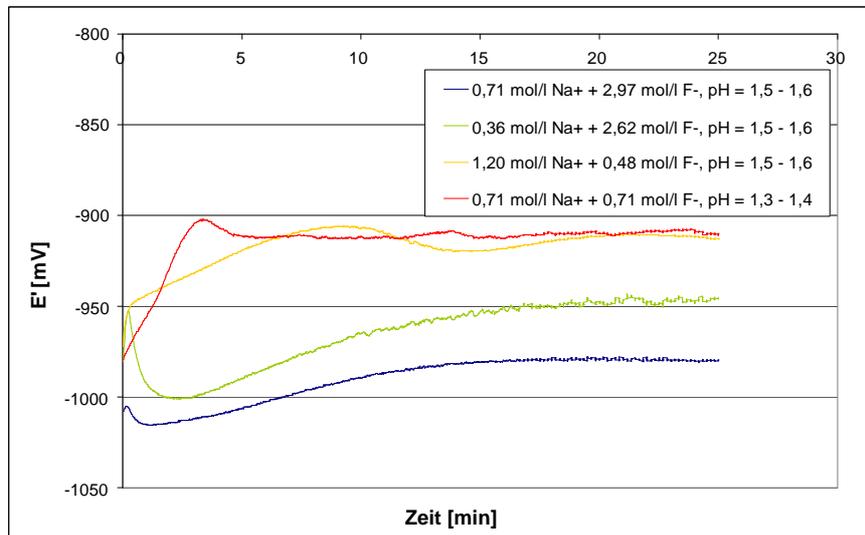


Abb. A36.1 Korrosionspotenzial von Ti64 beim Aktivbeizen in Na^+ - und F^- -haltigen Lösungen, bei 20°C mit wachsender Behandlungszeit.

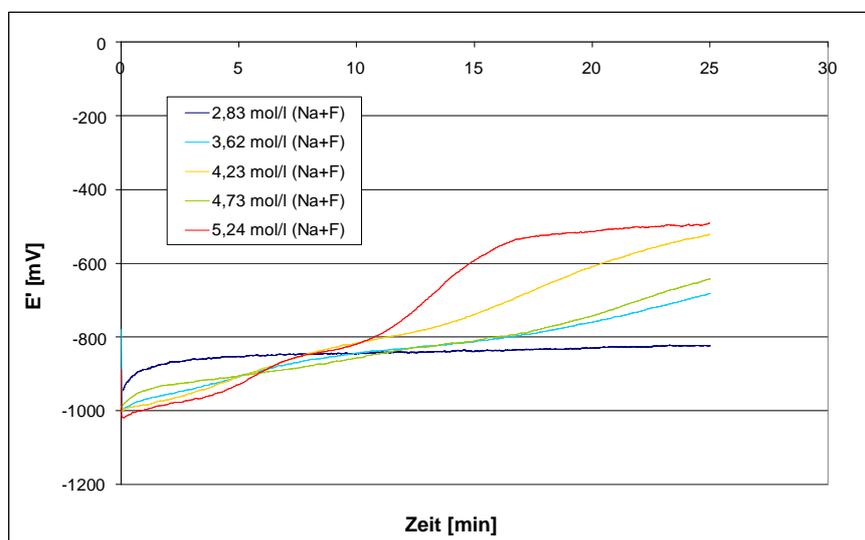


Abb. A36.2 Korrosionspotenzial von Ti64 beim Aktivbeizen in NaNO_3^- - und HBF_4^- -haltigen Lösungen (pH = 1,8), bei 50°C mit wachsender Behandlungszeit.

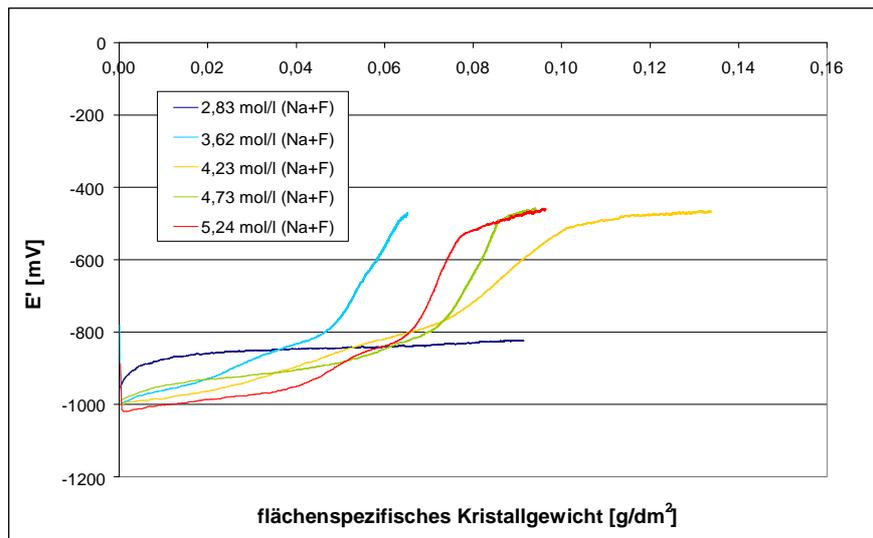


Abb. A36.3 Korrosionspotenzial von Ti64 beim Aktivbeizen in NaNO_3 - und HBF_4 -haltigen Lösungen ($\text{pH} = 1,8$), bei 50°C in Abhängigkeit des erreichten flächenspezifischen Kristallgewichtes.

A37 Regressionsfunktionen zu den experimentellen Daten von Kristallauflösung und Metallabtrag bzgl. der Aktivierung

- Verbleibende Kryolithkristalle (c_k [g/dm²]) auf der Titanoberfläche in Abhängigkeit der Aktivierungszeit (t) (s. Abb. 8.1):

$$c_k = a + b \cdot t^{0,5} + c \cdot e^{-t} \quad (\text{A37-1})$$

T [°C]	c_{H+} [W%]	a	b	c
50	80	-0.0082	0.0019	0.0621
	60	0.0259	-0.0072	0.0281
	50	0.0200	-0.0057	0.0324
	40	0.0011	-0.0003	0.0486
	30	-0.0064	0.0019	0.0580
	20	-0.0067	0.0019	0.0578
40	50	0.0321	-0.0091	0.0187
30		0.0440	-0.0101	0.0066
20		0.0469	-0.0110	0.0052

Tabelle A37.1 Aus den experimentellen Daten ermittelte Konstanten bzgl. der Gleichung (A37-1) (Verbleibende Kryolithkristalle auf der Metalloberfläche in Abhängigkeit der Aktivierungszeit) für jede Aktivierungsbedingung.

- Metallabtrag (X [µm]) in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit (s. Abb. 8.4):

$$X = \frac{a \cdot b + c \cdot t^d}{b + t^d} \quad (\text{MMF-Model}) \quad (\text{A37-2})$$

T [°C]	c_{H+} [W%]	a	b	c	d
50	80	-0,0005	7,24E+08	0,0676	8,7045
	60	-0,0279	21,71	1,2265	1,2703
	50	-0,0070	12,19	0,9219	1,2735
	40	-0,0216	6,8140	0,6261	1,6869
	30	-0,0024	3,6523	0,4549	2,6348
	20	-0,0037	3,9816	0,2946	1,9413
40	50	-0,0074	13,62	0,6218	1,6248
30		0,0006	31,17	0,5980	1,4826
20		0,0029	1752	62,08	0,8628

Tabelle A37.2 Aus den experimentellen Daten ermittelte Konstanten bzgl. der Gleichung (A37-2) (Metallabtrag in Abhängigkeit der Aktivierungszeit) für jede Aktivierungsbedingung.

A38 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung in Schwefelsäurelösungen bei 50°C bzgl. der Aktivierungszeit (w)

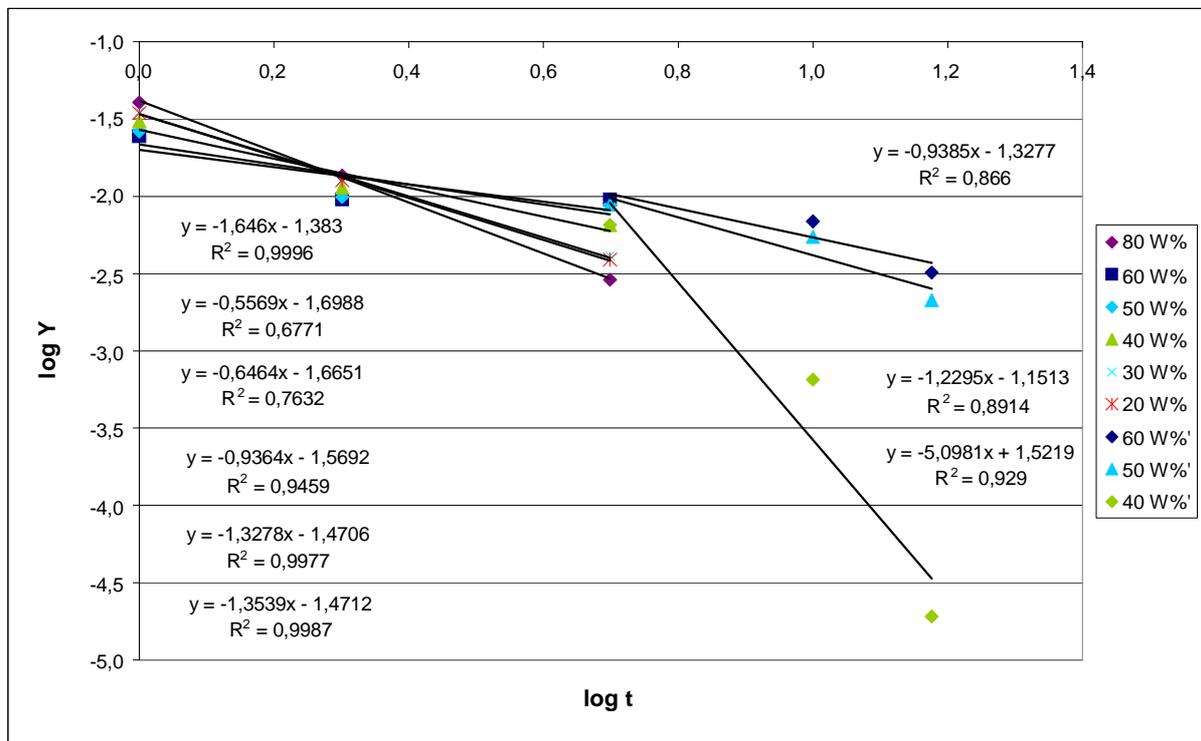


Abb. A38.1 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung bzgl. der Aktivierungszeit w (bei unterschiedlichen Schwefelsäurelösungen, bei 50°C).

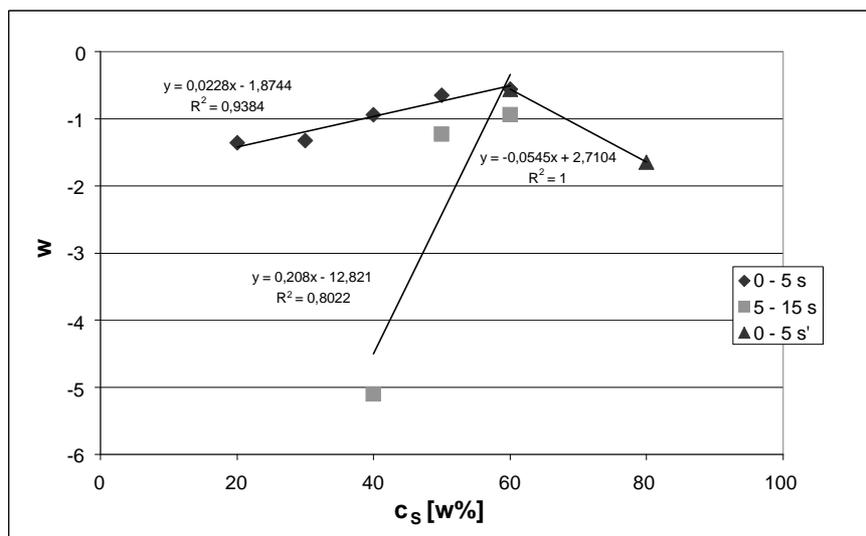


Abb. A38.2 Abhängigkeit der aus Abb. A38.1 ermittelten Reaktionsordnung w von der Schwefelsäurekonzentration, bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten.

A39 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung bzgl. der Aktivierungszeit (w) bei unterschiedlichen Temperaturen

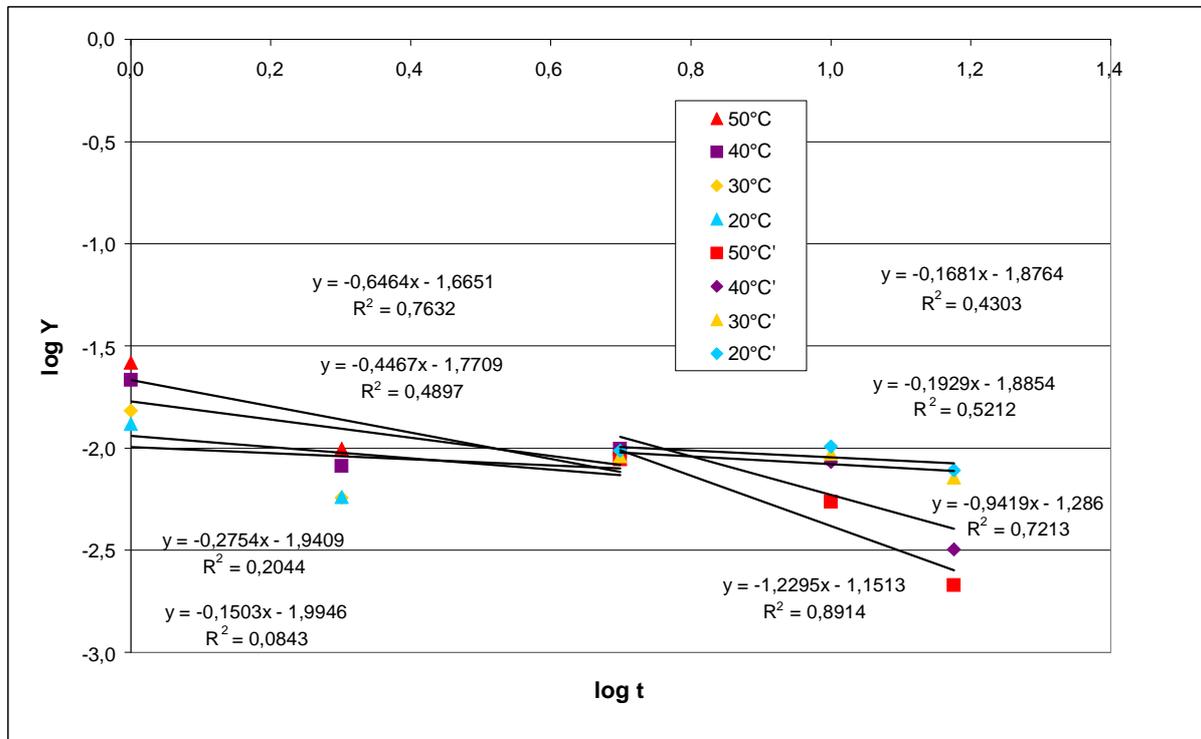


Abb. A39.1 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung bzgl. der Aktivierungszeit w (bei einer 50 W%-Schwefelsäurelösung, bei unterschiedlichen Temperaturen).

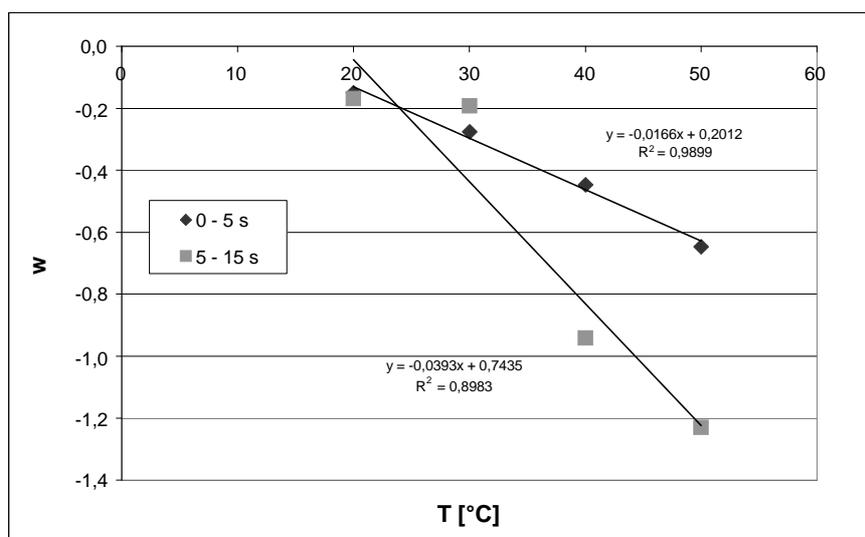


Abb. A39.2 Abhängigkeit der aus Abb. A39.1 ermittelten Reaktionsordnung w von der Temperatur, bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten.

A40 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung in Schwefelsäurelösungen bei 50°C bzgl. der Schwefelsäurekonzentration (p)

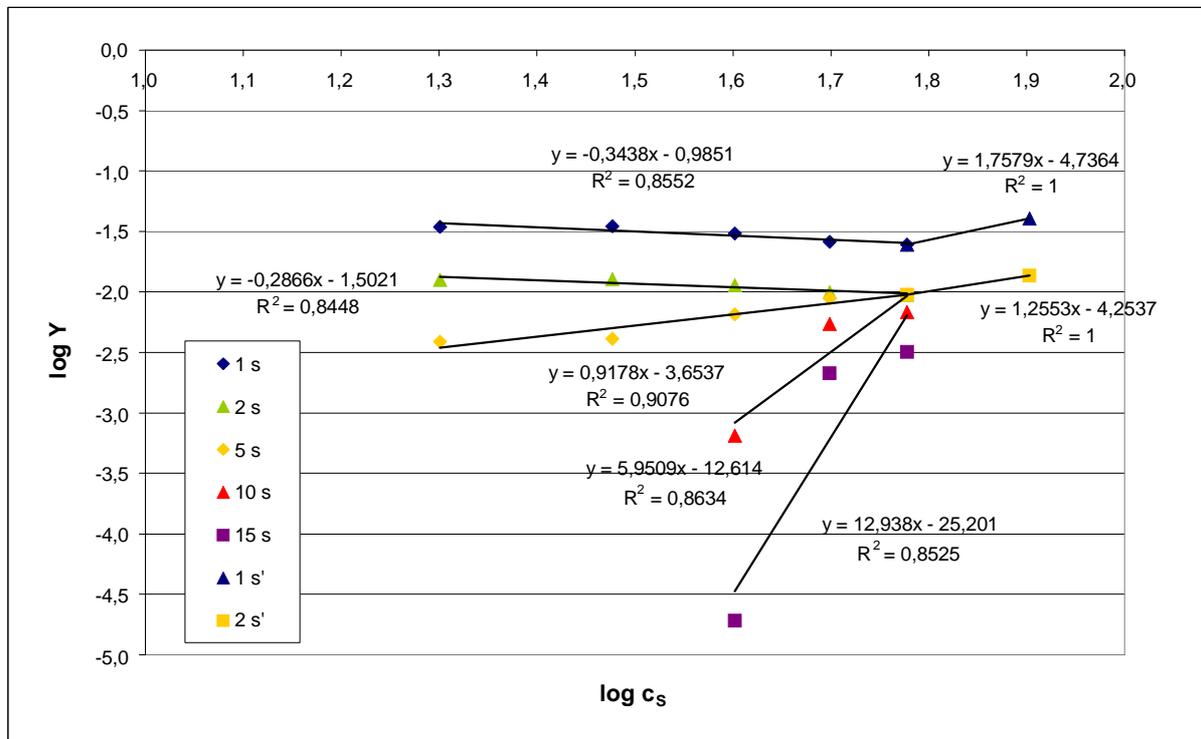


Abb. A40.1 Bestimmung der Reaktionsordnung der Kryolithauflösung bzgl. der Schwefelsäurekonzentration p (bei 50°C, nach unterschiedlichen Aktivierungszeiten).

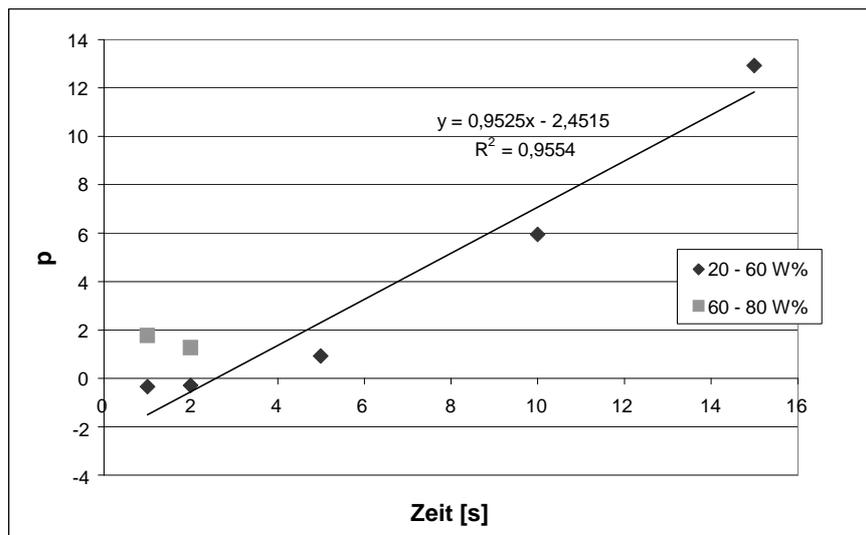


Abb. A40.2 Abhängigkeit der aus Abb. A40.1 ermittelten Reaktionsordnung p von der Aktivierungszeit, bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen.

A41 Bestimmung der Aktivierungsenergie (E_a) der Kryolithauflösung in 50 W%-Schwefelsäure

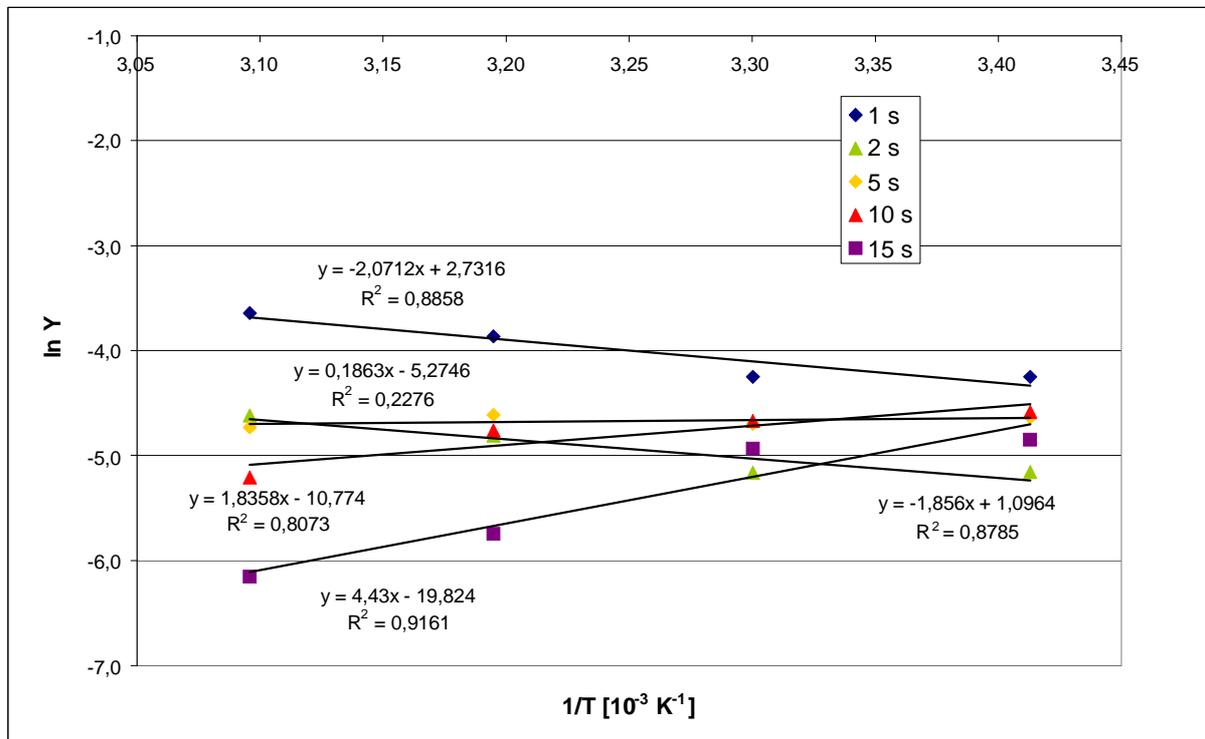


Abb. A41 Bestimmung der Aktivierungsenergie (E_a) der Kryolithauflösung in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung (nach unterschiedlichen Aktivierungszeiten).

E_a (bei 1 min Aktivierungszeit) = 39,7 J/mol

A42 Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages in Schwefelsäurelösungen bei 50°C bzgl. der Aktivierungszeit (v)

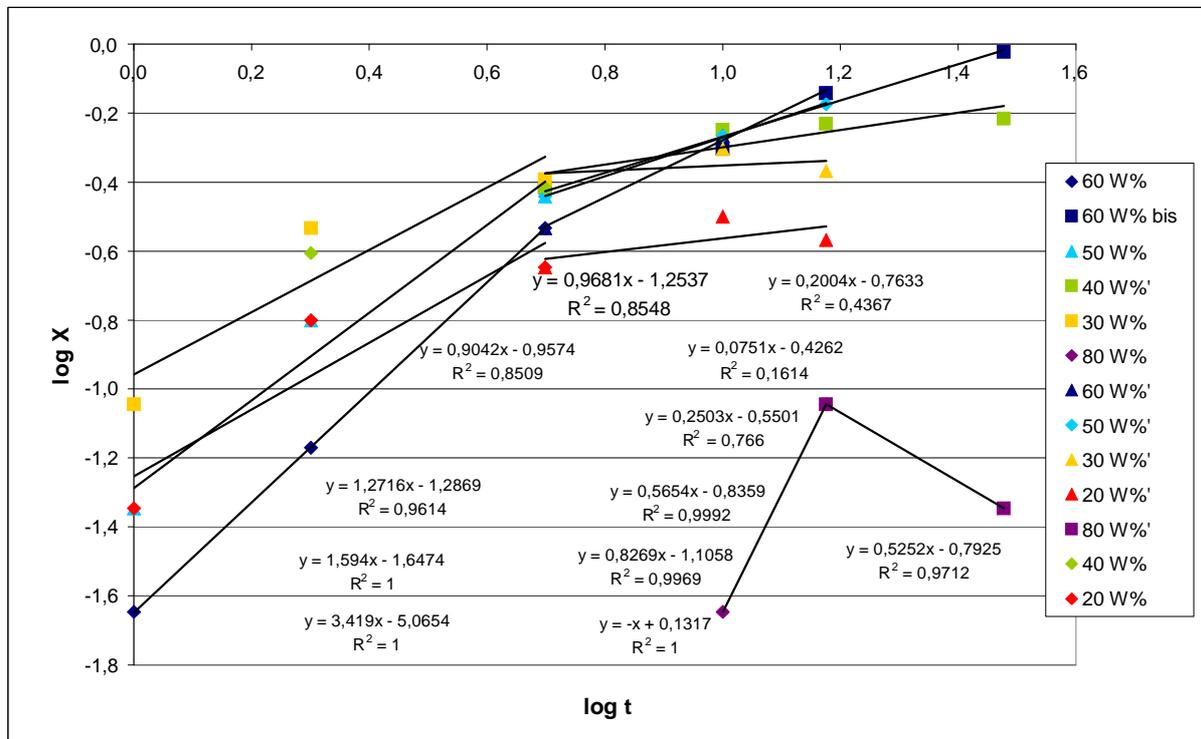


Abb. A42.1 Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages bzgl. der Aktivierungszeit v (bei unterschiedlichen Schwefelsäurelösungen, bei 50°C).

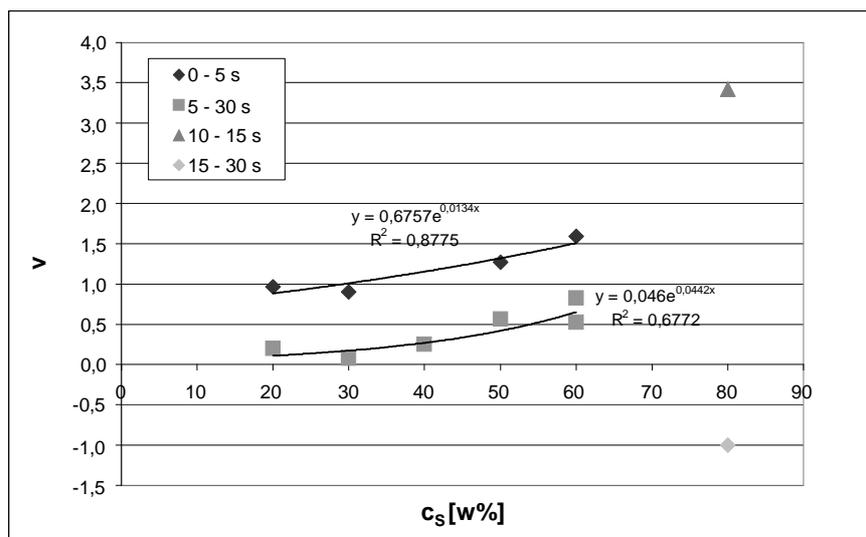


Abb. A42.2 Abhängigkeit der aus Abb. A42.1 ermittelten Reaktionsordnung v von der Schwefelsäurekonzentration, bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten.

A43 Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung bzgl. der Aktivierungszeit (v) bei unterschiedlichen Temperaturen

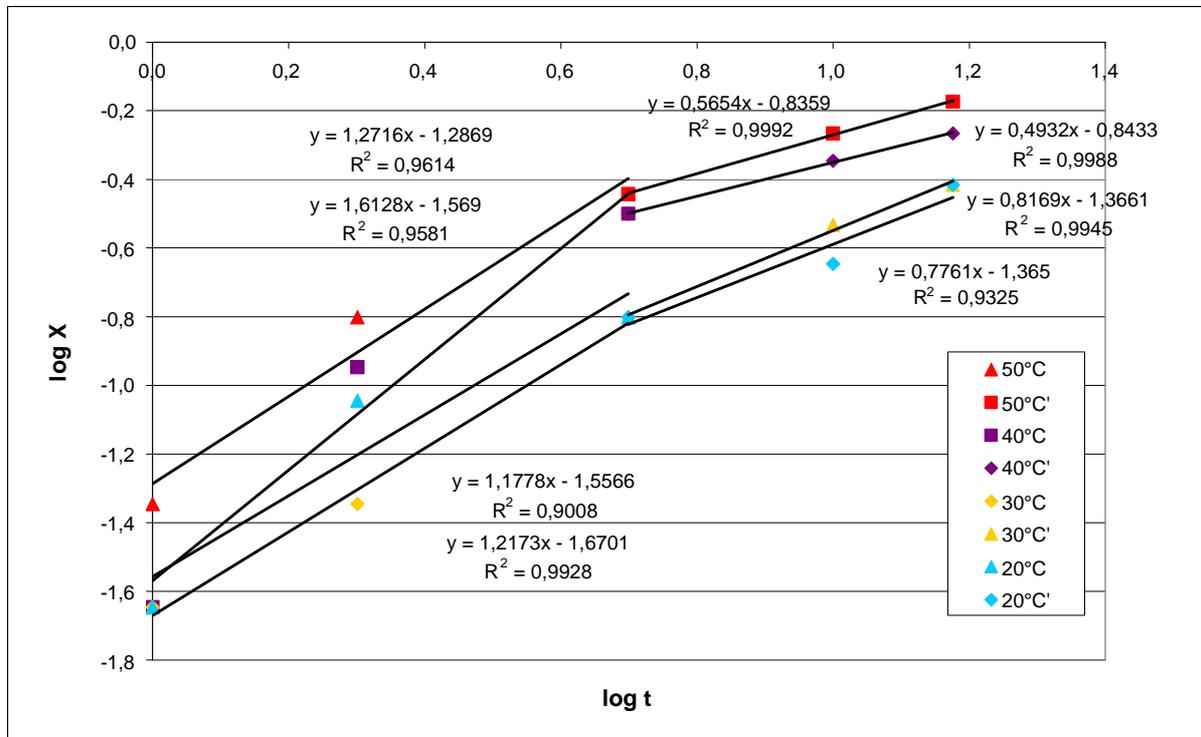


Abb. A43.1 Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages bzgl. der Aktivierungszeit v (bei einer 50 W%-Schwefelsäurelösung, bei unterschiedlichen Temperaturen).

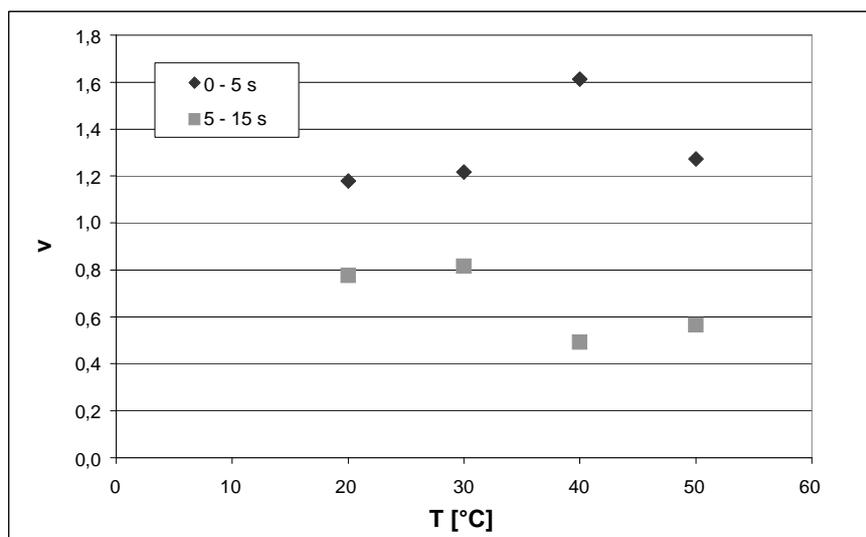


Abb. A43.2 Abhängigkeit der aus Abb. A43.1 ermittelten Reaktionsordnung v von der Temperatur, bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten.

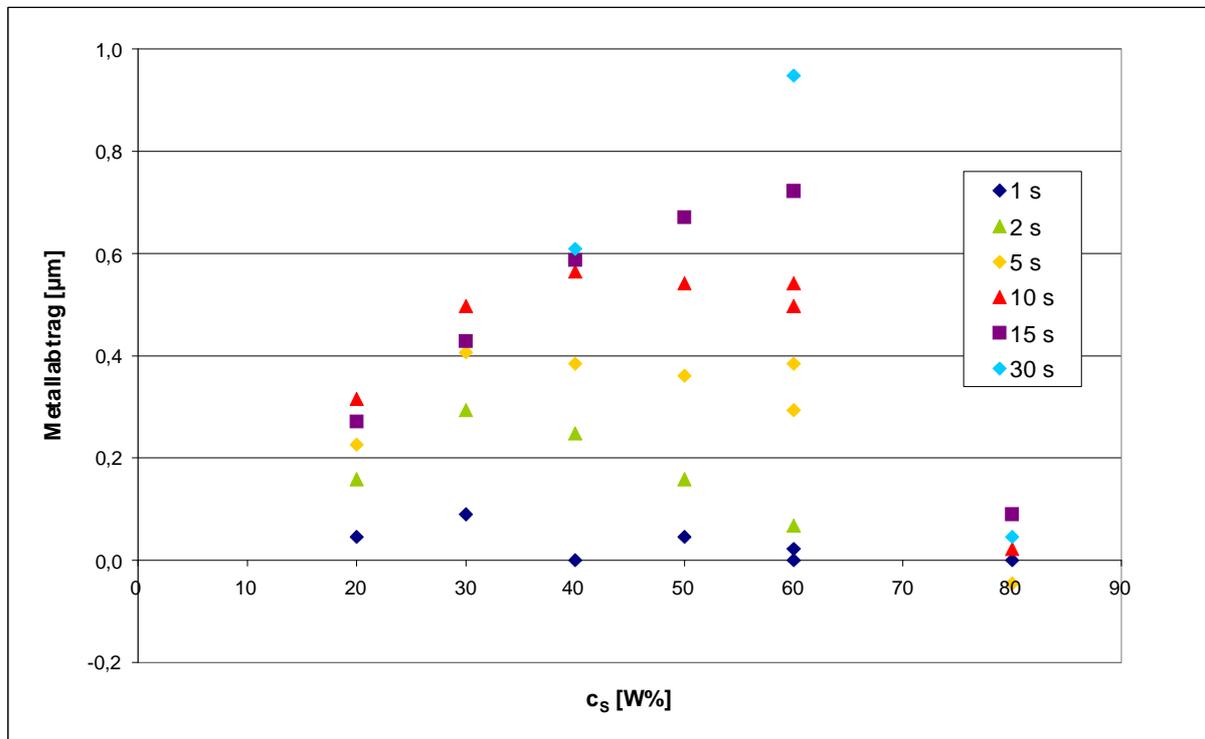
A44 Abhängigkeit des Metallabtrages von der Schwefelsäurekonzentration bei der Aktivierung

Abb. A44 Metallabtrag in Schwefelsäurelösungen bei 50°C in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration nach unterschiedlichen Aktivierungszeiten.

A45 Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages in Schwefelsäure-Aktivierungslösungen bei 50°C bzgl. der Schwefelsäurekonzentration (r)

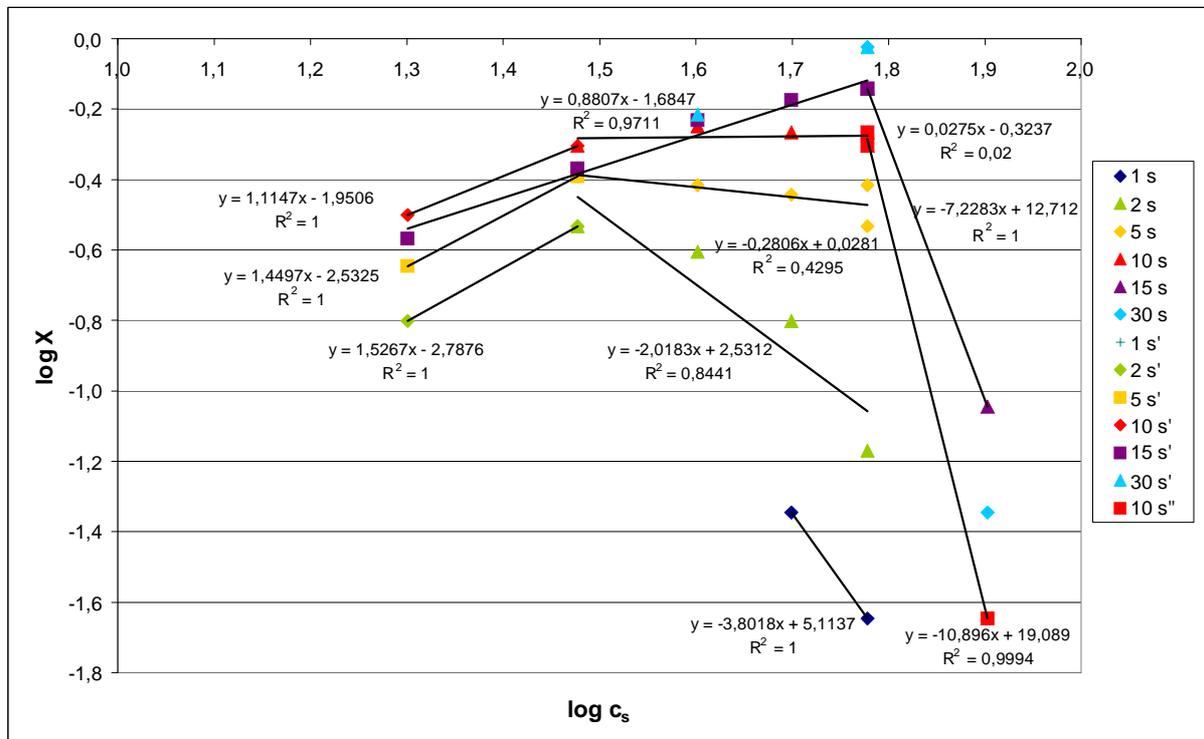


Abb. A45.1 Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallabtrages bzgl. der Schwefelsäurekonzentration r (bei 50°C, nach unterschiedlichen Aktivierungszeiten).

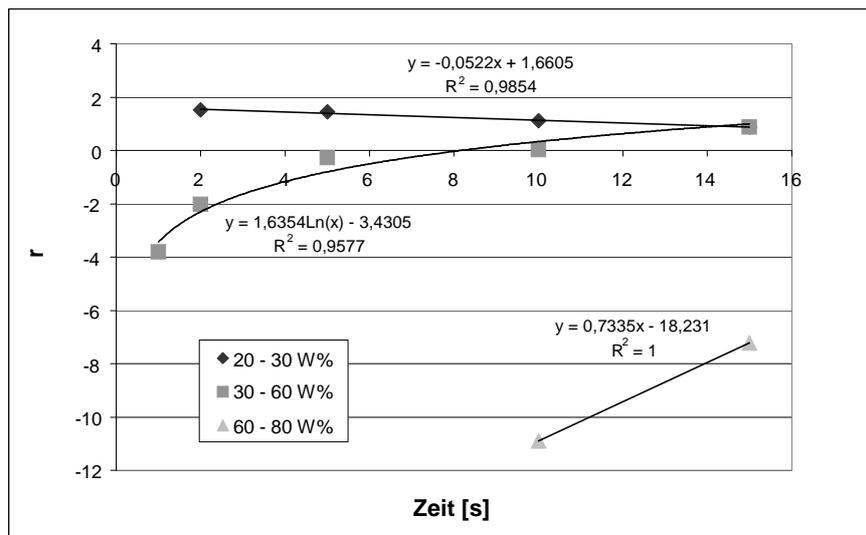


Abb. A45.2 Abhängigkeit der aus Abb. A45.1 ermittelten Reaktionsordnung r von der Aktivierungszeit, bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen.

A46 Bestimmung der Aktivierungsenergie (E_a) des Metallabtrages bei der Aktivierung in 50 W%-Schwefelsäure

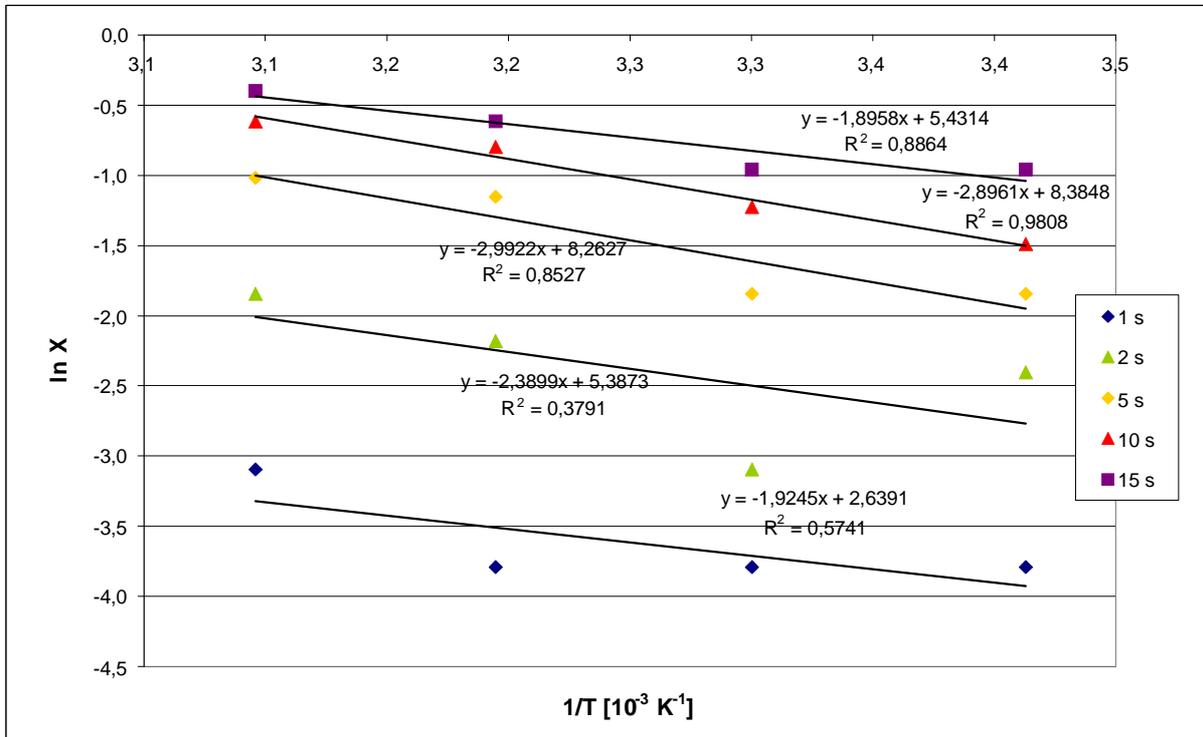


Abb. A41 Bestimmung der Aktivierungsenergie (E_a) des Metallabtrages in einer 50 W%-Schwefelsäurelösung (nach unterschiedlichen Aktivierungszeiten).

$$E_a = 46,3 \text{ J/mol}$$

A47 Korrelation zwischen den durch Ring-Scher-Test und Abziehtest ermittelten Haftfestigkeiten

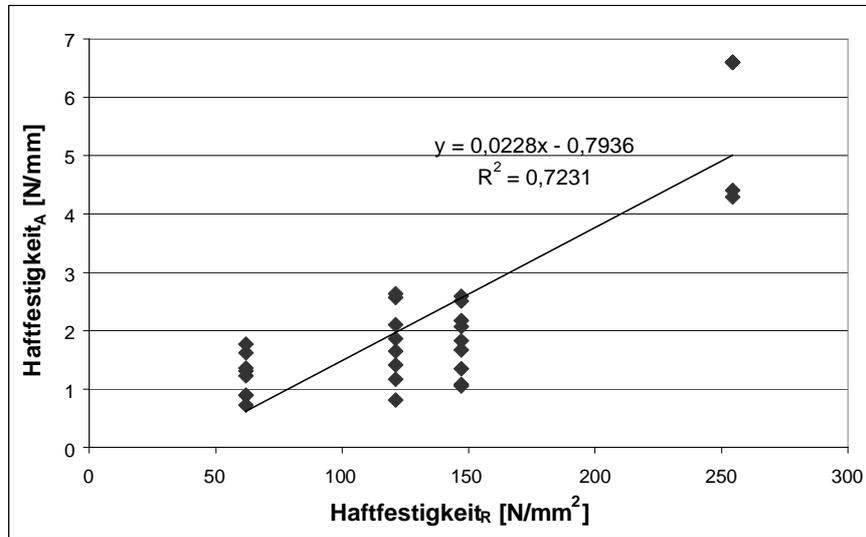


Abb. A47 Haftfestigkeit_A (ermittelt durch den Abziehtest) in Funktion von der Haftfestigkeit_R (ermittelt durch den Ring-Scher-Test).

A48 Metalloberflächenstruktur nach der Aktivierung

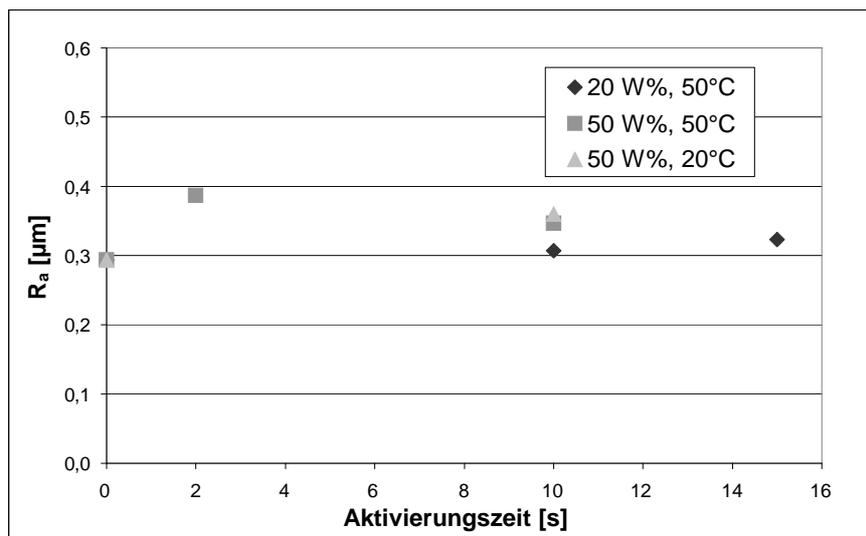


Abb. A48.1 Mittlere Rauigkeit (R_a) in Abhängigkeit der Aktivierungszeit bei unterschiedlichen Aktivierungsbedingungen.

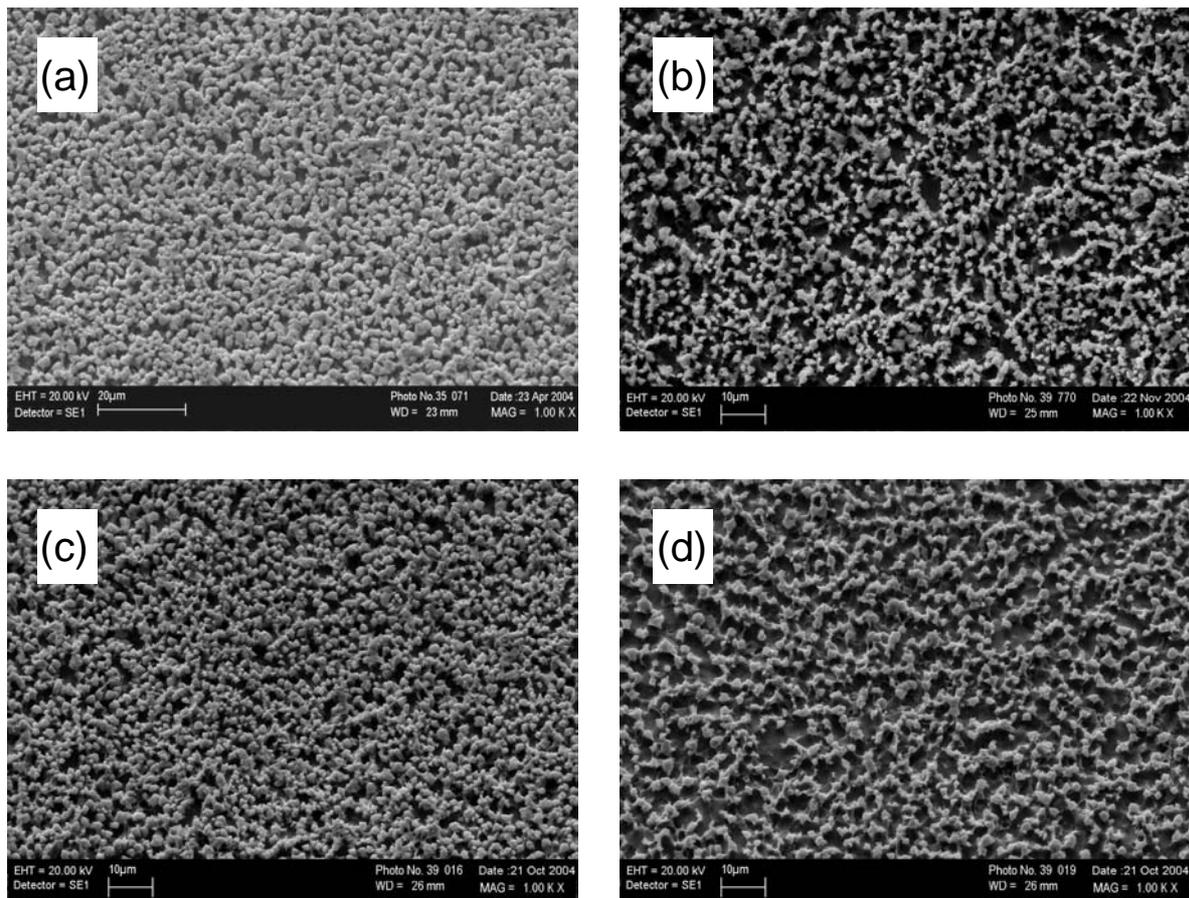


Abb. A48.2 REM-Aufnahmen der Metalloberfläche nach dem Aktivbeizen in der HSO-Lösung, bei 50°C, 10 min und nachfolgender: a) Auflösung Kristallschicht in Wasser, 60°C (Stelle 1), b) Auflösung Kristallschicht in Wasser, 60°C (Stelle 2), c) Aktivierung in 50 W%-H₂SO₄, 20°C, 10 s, d) Aktivierung in 50 W%-H₂SO₄, 50°C, 10 s.

A49 Abhängigkeit der Haftfestigkeit vom Korrosionspotential am Ende des Aktivierungsschrittes

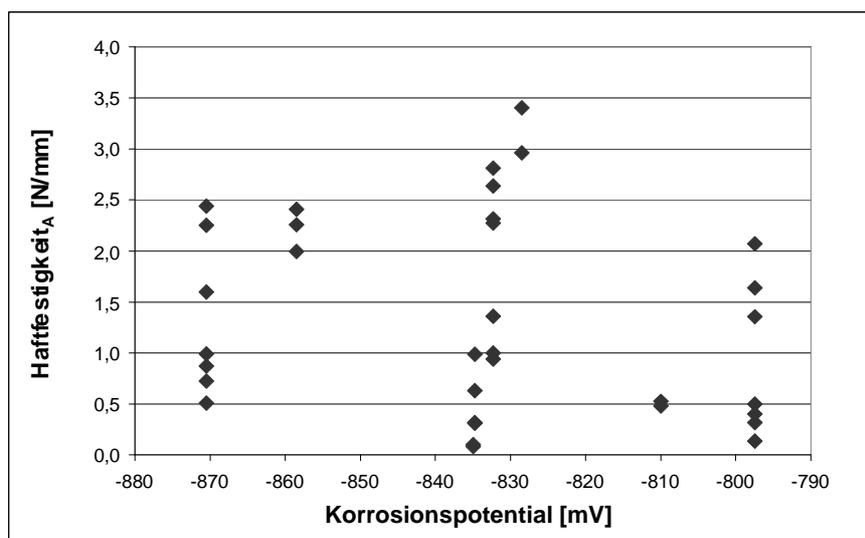


Abb. A49 Haftfestigkeit der Beschichtung in Abhängigkeit vom bei der Aktivierung erreichten Korrosionspotential (Potential am Ende der Aktivierungszeit).

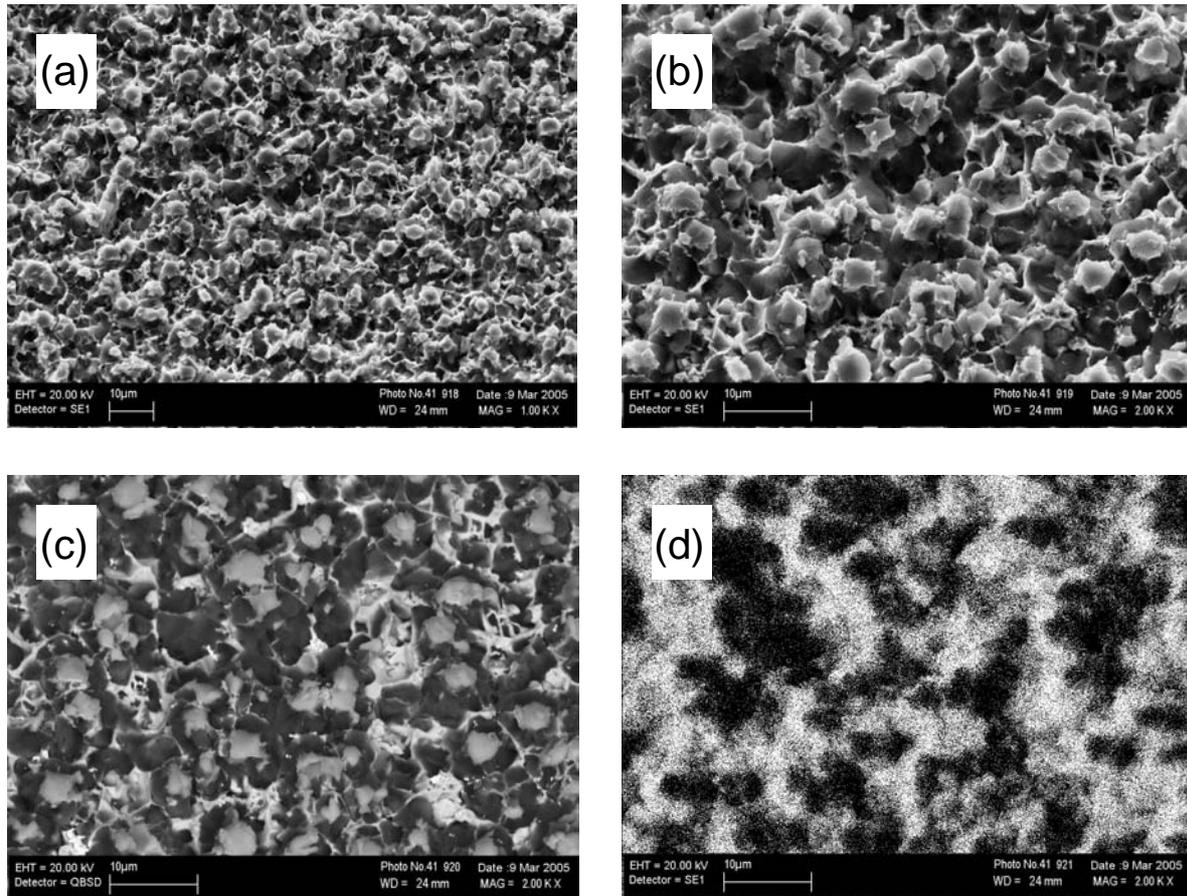
A50 Kryolithreste auf der Titanoberfläche nach einer zu niedrigeren Aktivierungszeit

Abb. A50 REM-Aufnahmen von in einer optimalen Aktivbeizlösung (s. Kap. 7.7.4), bei 50°C, 20 min und nachfolgend in 40 W%-Schwefelsäure, bei 20°C, 15 s behandelten Ti64-Blechproben. a) und b) Oberflächenstruktur der Probe. c) Kompositionsbild, in dem man die verschiedenen Elemente auf der Probenoberfläche unterscheiden kann (mittels dem 4-Quadranten Back-Scatter Detektor aufgenommen). d) Verteilung des Elements F auf der Probenoberfläche (als weiße Punkte identifizierbar) (EDX-Bild).

A51 Bestimmung von t_s (Zeit bis zur Erreichung des stationären Zustandes des Korrosionspotenzials)

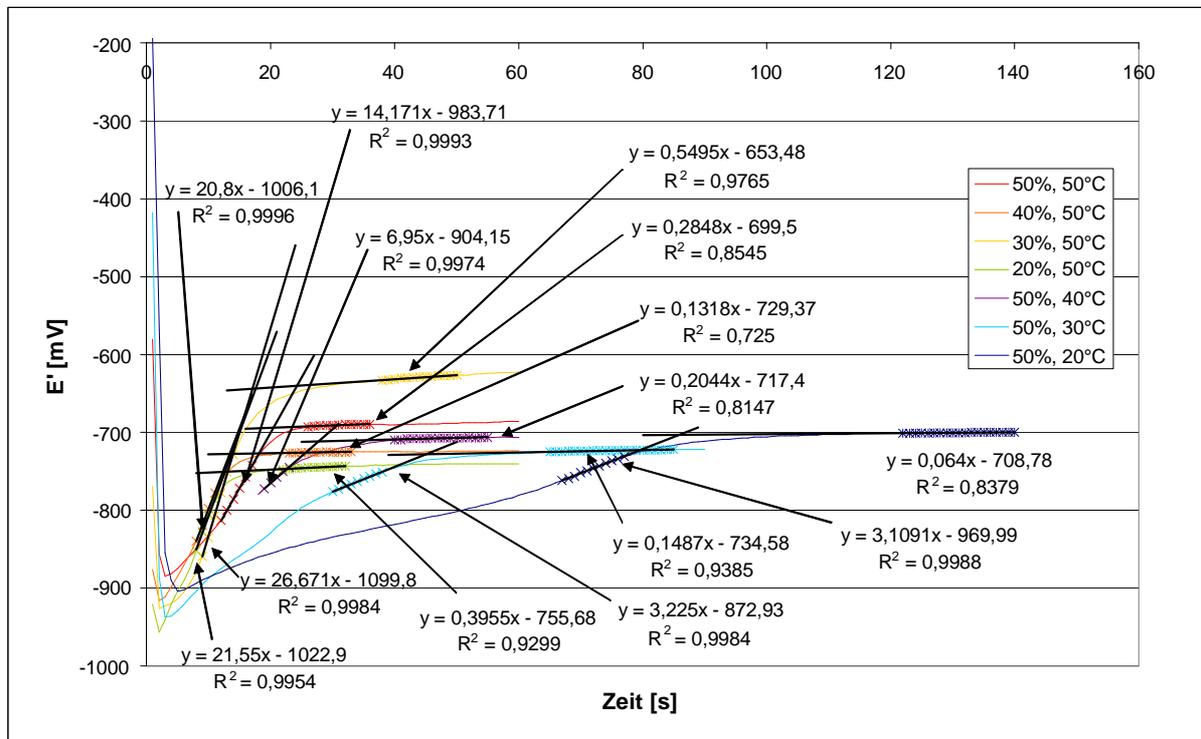


Abb. A51 Darstellung der Bestimmung von t_s : Bestimmung aus der Kreuzung von den Tangenten zur Steigung des Korrosionspotenzials vor und beim stationären Zustand.

A52 Korrosionspotenzial von Ti64 bei der Aktivierung in einer Flusssäure-Salpetersäure-Lösung im Vergleich zum Potenzial bei der Aktivierung in Schwefelsäurelösungen

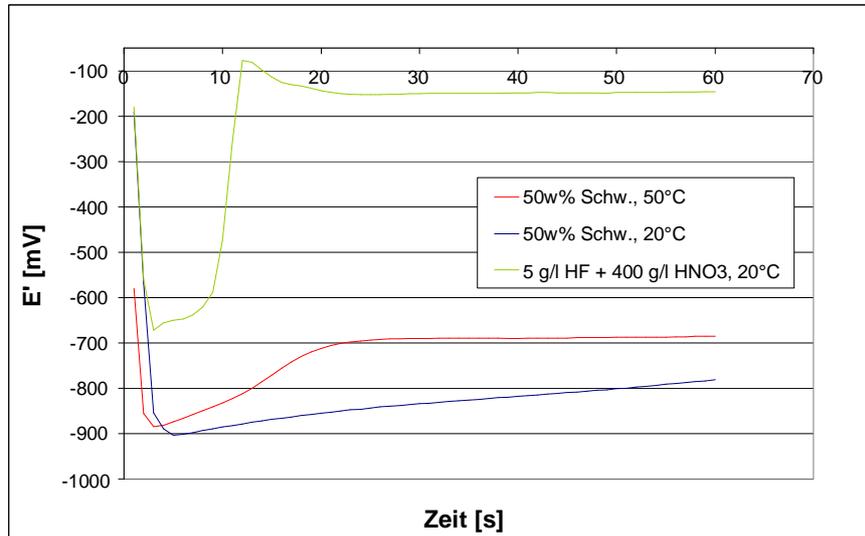


Abb. A52 Korrosionspotenzial von Ti64 bei verschiedenen Aktivierungsbedingungen mit wachsender Behandlungszeit.

A53 Kryolithschicht nach dem Aktivbeizen auf den Titanlegierungen Ti6242 und IMI834

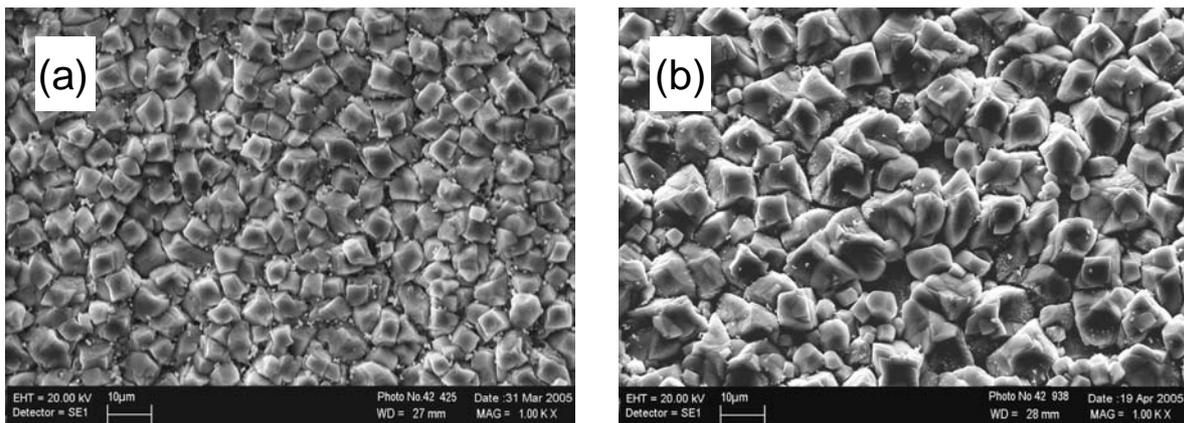


Abb. A53 REM-Aufnahmen von mit einer für die Legierung Ti64 optimalen Aktivbeizlösung, 15 min behandelten Titanproben, a) aus Ti6242, b) aus IMI834.

A54 Korrosionspotenzial der Titanlegierung Ti6242 bei der Aktivierung in verschiedenen Säuren im Vergleich zum Potenzial von Ti64

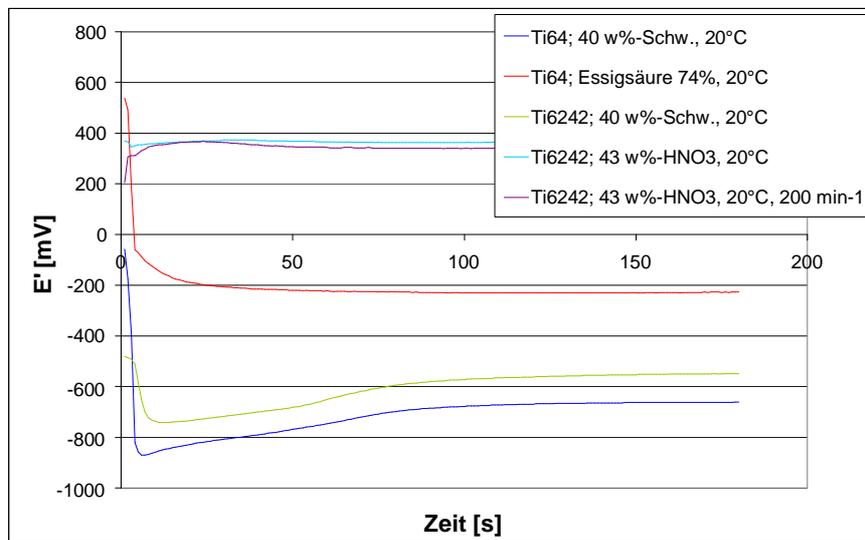


Abb. A54 Korrosionspotenzial von den Titanlegierungen Ti64 und Ti6242 bei verschiedenen Aktivierungsbedingungen mit wachsender Behandlungszeit.

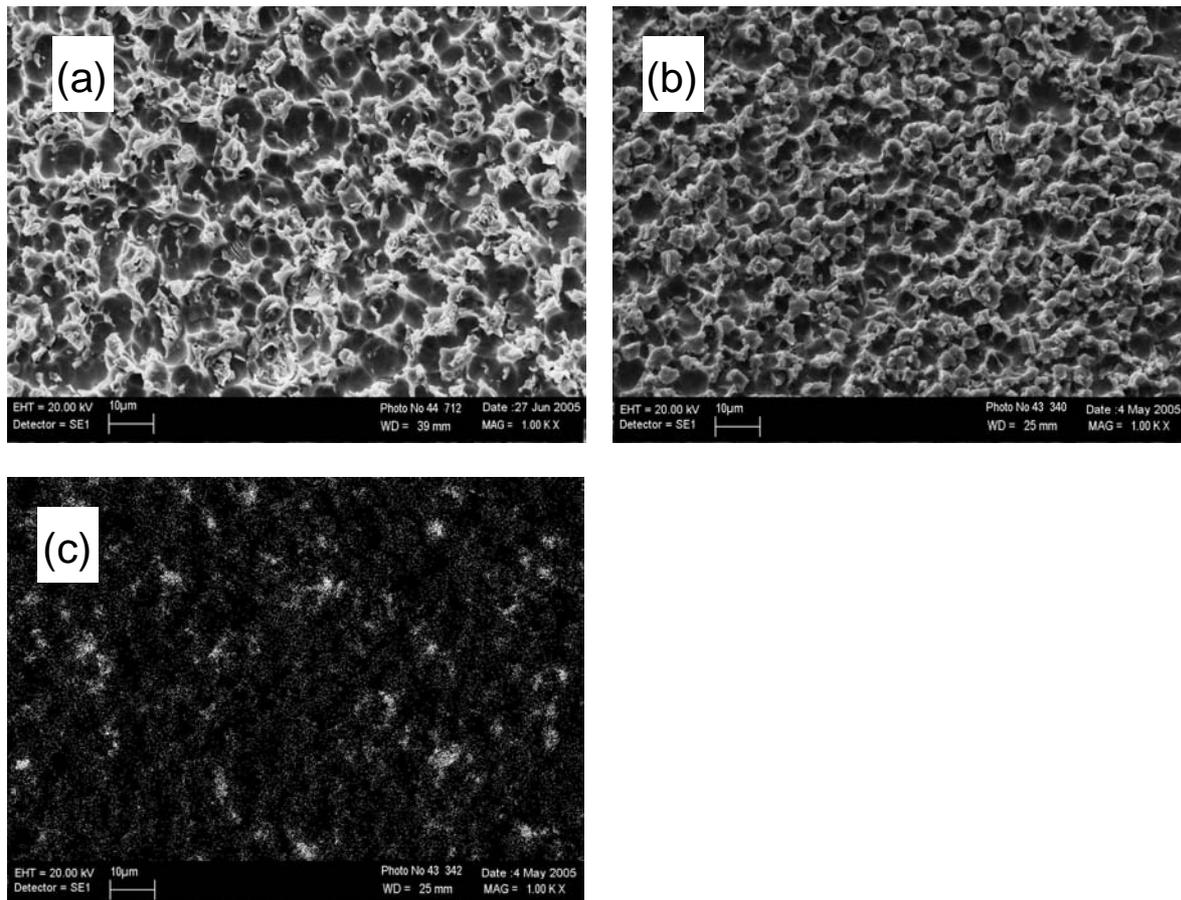
A55 Metalloberflächenstruktur (REM-Aufnahmen) von aktivierten Ti6242-Blechproben

Abb. A55 REM-Aufnahmen von aktivierten Ti6242-Blechproben (nach dem Aktivbeizen in einer für die Legierung Ti64 optimalen Aktivbeizlösung, 15 min). a) Aktiviert in 43 W%-Salpetersäure bei 20°C, 200 min⁻¹, 20s. b) Aktiviert in 74 W%-Essigsäure bei 50°C, mit Bauteilbewegung, 1,5 min. c) Kryolithreste auf der Probe b: helle Stellen (EDX-Bild).

A56 Korrosionspotenzial der Titanlegierung Ti64 beim Aktivieren „in-situ“ in einem NiSO₄-Elektrolyten, im Vergleich zum Potenzial bzgl. der Aktivierung in Schwefelsäure

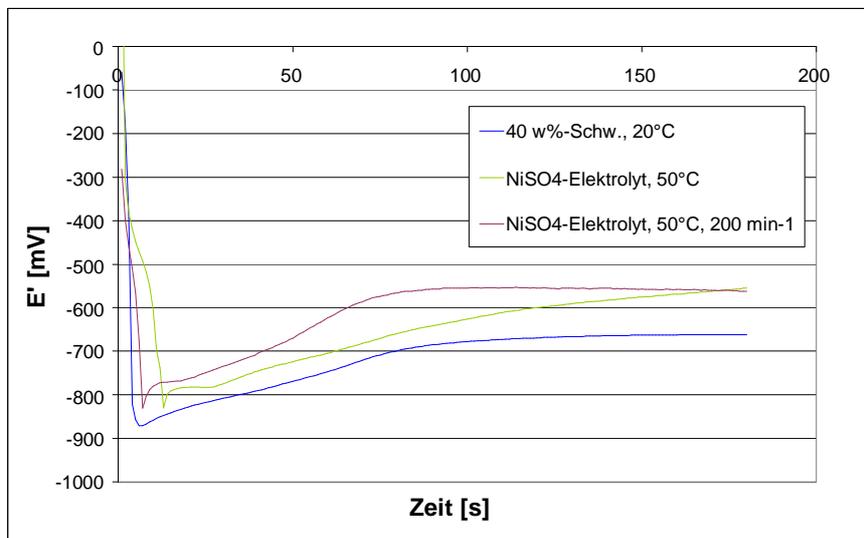


Abb. A56 Korrosionspotenzial von Ti64 bei der Aktivierung in einem NiSO₄-Elektrolyten, bei 50°C und in 40 W%-Schwefelsäure, bei 20°C mit wachsender Behandlungszeit.

A57 Messungen der Wasserstoffaufnahme bei der Aktivierung

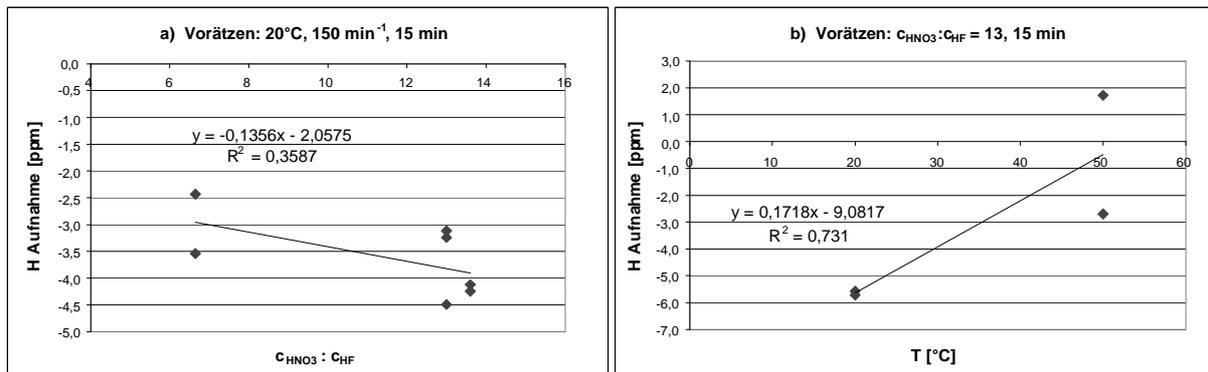


Abb. A57.1 Wasserstoffaufnahme beim Vorätzen, in Abhängigkeit a) vom Verhältnis der Konzentration von Salpetersäure zu der Konzentration von Flusssäure, b) von der Temperatur.

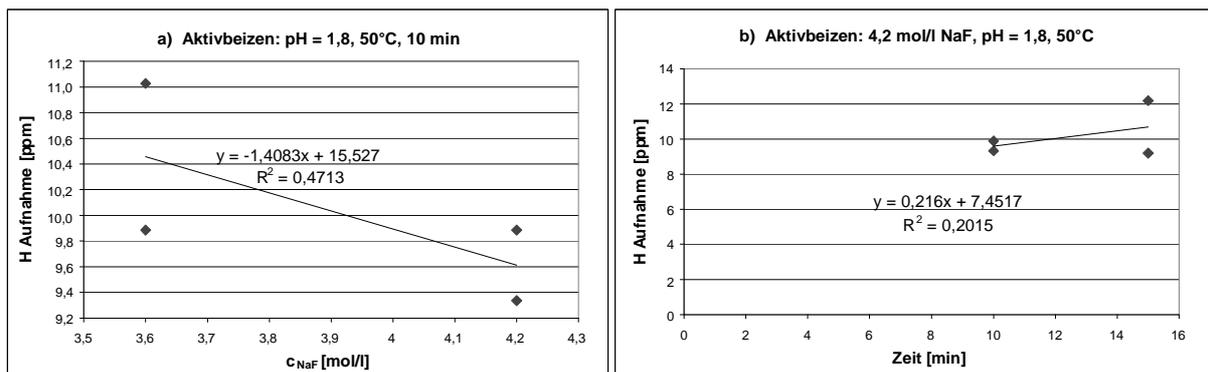


Abb. A57.2 Wasserstoffaufnahme beim Aktivbeizen, in Abhängigkeit a) von der Konzentration an Natrium- und Fluoridionen (c_{NaF}), b) von der Behandlungszeit.

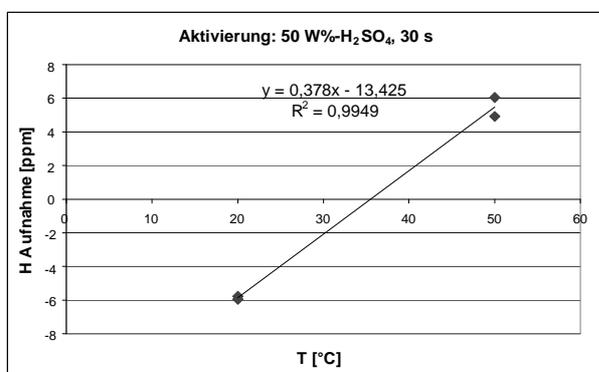


Abb. A57.3 Wasserstoffaufnahme bei der Aktivierung in 50 W%-Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Temperatur.

A58 Haftfestigkeiten bei Prozess-Randbedingungen

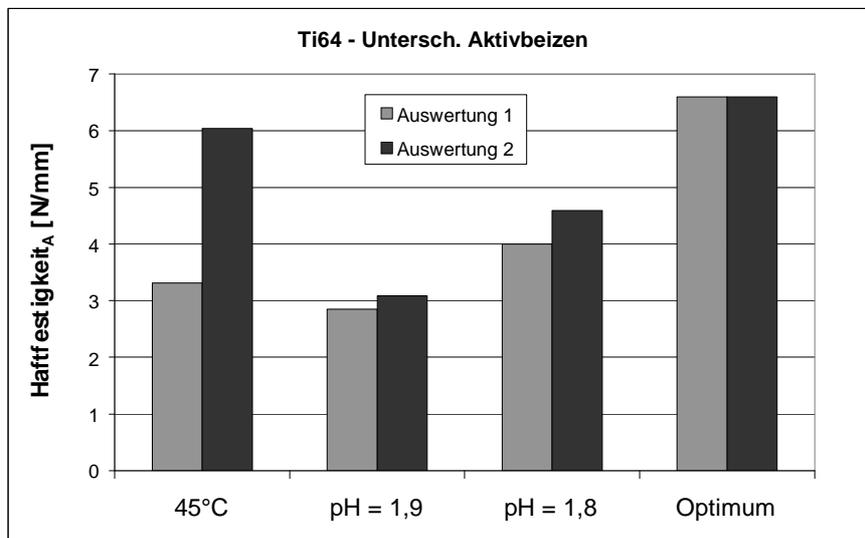


Abb. A58.1 Haftfestigkeit_A (ermittelt durch den Abziehtest) der Nickelbeschichtung auf Ti64-Proben, die mit abweichenden Aktivbeizbedingungen bzgl. des optimalen Aktivierungsverfahren vorbehandelt wurden.

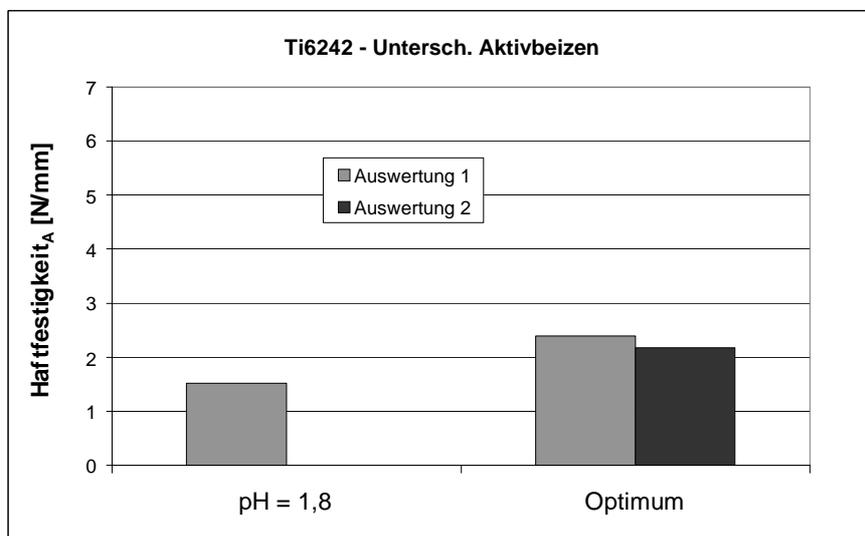


Abb. A58.1 Haftfestigkeit_A (ermittelt durch den Abziehtest) der Nickelbeschichtung auf Ti6242-Proben, die mit abweichenden Aktivbeizbedingungen bzgl. des optimalen Aktivierungsverfahren vorbehandelt wurden.

A59 Vergleich der Haftfestigkeiten zwischen Verfahren mit relativ langen und minimalen Überführungszeiten ins Beschichtungsbad

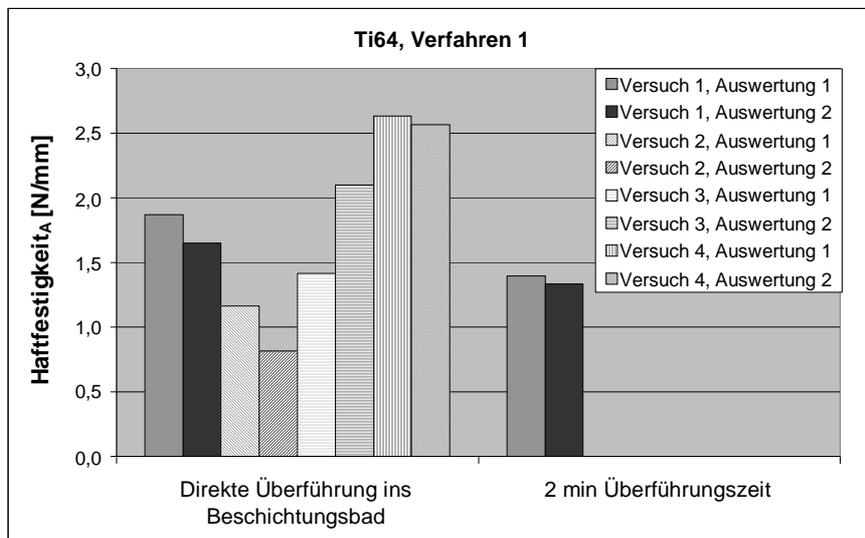


Abb. A59.1 Haftfestigkeit_A (ermittelt durch den Abziehtest) der Nickelbeschichtung auf Ti64-Proben, die nach dem Aktivierungsverfahren 1 (s. Anh. A61) behandelt wurden und dann direkt oder nach zwei Minuten ins Beschichtungsbad überführt wurden.

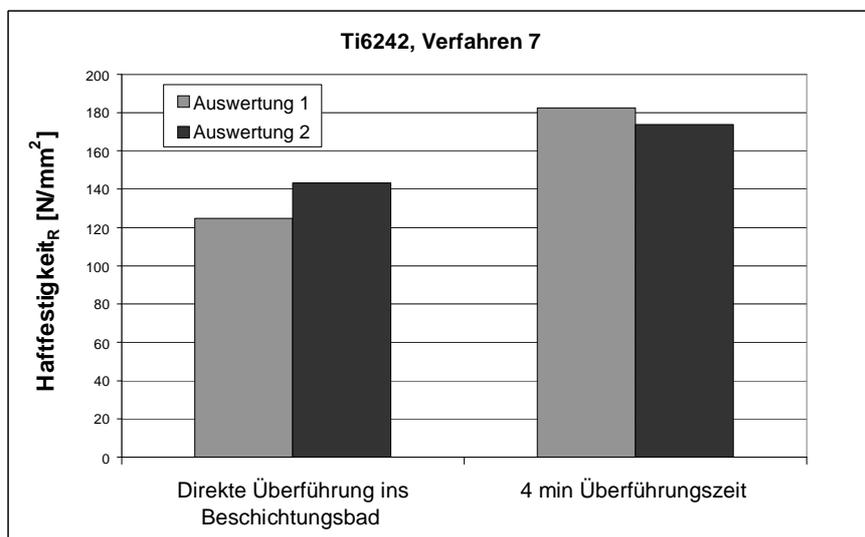


Abb. A59.2 Haftfestigkeit_A (ermittelt durch den Abziehtest) der Nickelbeschichtung auf Ti6242-Proben, die nach dem Aktivierungsverfahren 7 (s. Anh. A61) behandelt wurden und dann direkt oder nach vier Minuten ins Beschichtungsbad überführt wurden.

A60 **Abbildung** **des** **Triebwerksausschussbauteils** **(Lagerring** **vom**
Hochdruckverdichter, Stufe 3) bei der Erprobung in der Fertigung



Abb. A60 Aktivgebeiztes Triebwerksausschussbauteil (Lagerring vom Hochdruckverdichter, Stufe 3) bei der Erprobung in der Fertigung.

Lebenslauf

Geburtsdatum 19.04.1978
Geburtsort Barcelona, Spanien
Familienstand ledig

SCHULBILDUNG

09/1984-06/1992 **Oberschule** „Patufet Sant Jordi“ in Hospitalet del Llobregat (Spanien).
09/1992-06/1996 **Gymnasium** "Joan Pelegrí" in Barcelona (Spanien).
Abschluss: Allg. Hochschulreife (Abitur).

STUDIUM

09/1996-02/2002 **Verfahrenstechnik** (TU) an der Universität von Barcelona (Spanien).
09/2000-10/2000 Praktikum im Qualitätslabor für Farben und Lacke bei „Pintures Lluveras, S.A.“, Barcelona (Spanien).
05/2001-12/2001 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik an der Technischen Universität München (TUM).
Thema: Untersuchung der Agglomerationskinetik von Suspensionen zur: a) Produktion von feinen Suspensionen in der Kugelmühle, b) Kontrolle der „Farbfilmstruktur“.

BERUFSERFAHRUNG

03/2002-06/2002 **Werkstudent** in der Abteilung für Entwicklung und Anwendungstechnik im Bereich Farben und Lacke bei „Pallmann GmbH“ (München).
11/2002-02/2003 **Werkstudent** im Bereich Energieforschung bei „ZAE Bayern - Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.“ (München).

03/2003-02/2006

Doktorandin im Bereich Werkstoff- und Verfahrenstechnik bei „MTU Aero Engines GmbH“ (München).

- Entwicklung eines Cr⁶⁺-freien Titanaktivierungsverfahrens zur haftfesten elektrochemischen Beschichtung von Titanbauteilen.
- Patentanmeldung des entwickelten Verfahrens.
- Bearbeitung weiterer Entwicklungsprojekte im Bereich Oberflächenbehandlung und Beschichtungstechnik.

Seit 04/2006

Entwicklungsingenieurin im Bereich Werkstoff- und Verfahrenstechnik bei „ATENA Engineering GmbH“ (tätig bei MTU Aero Engines).

- Entwicklung und Zulassung von chemischen und elektrochemischen Beschichtungsverfahren, Lackierungs-, Reinigungs- sowie Entschichtungsprozesse für Triebwerksbauteile.
- Erstellung von Technischen Berichten und Verfahrensvorschriften.
- Serienumsetzung und Fertigungsbetreuung.