

(19)



(11)

**EP 3 118 352 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**18.01.2017 Patentblatt 2017/03**

(51) Int Cl.:  
**C25D 5/10** (2006.01)      **C25D 5/38** (2006.01)  
**C25D 5/44** (2006.01)      **C25D 11/08** (2006.01)  
**C25D 11/16** (2006.01)      **C25D 11/24** (2006.01)  
**C25D 11/26** (2006.01)      **C25F 3/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16170326.9**

(22) Anmeldetag: **19.05.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
 Benannte Validierungsstaaten:  
**MA MD**

(71) Anmelder: **MTU Aero Engines AG**  
**80995 München (DE)**

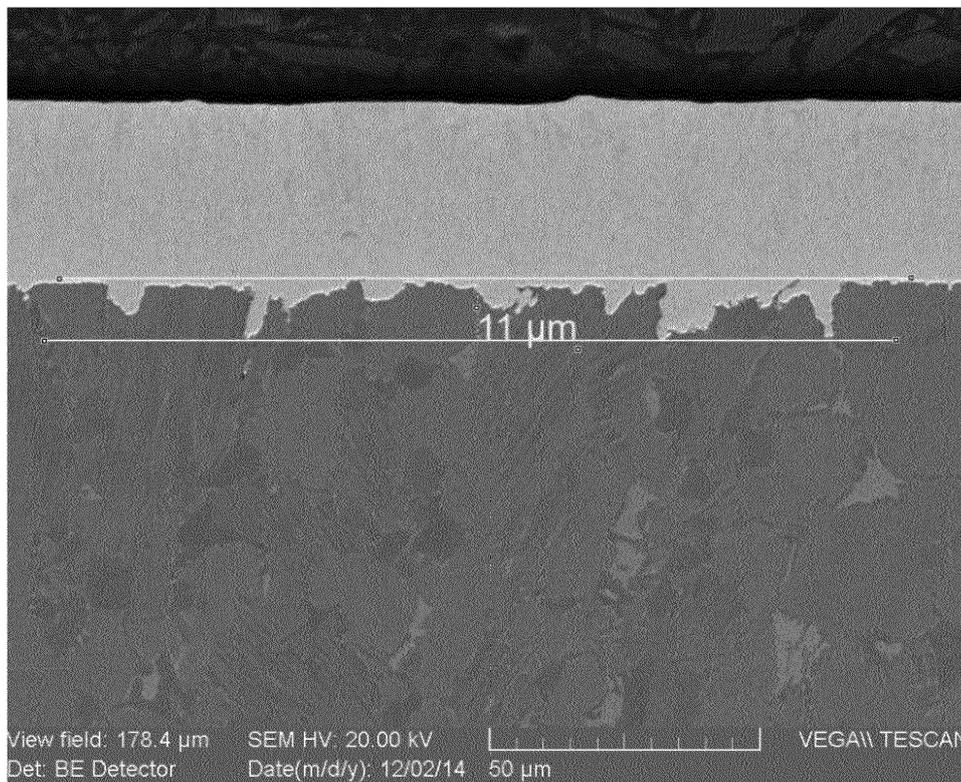
(72) Erfinder:  
 • **Richter, Sebastian**  
**85244 Röhrmoos (DE)**  
 • **Linska, Josef**  
**85567 Grafing (DE)**

(30) Priorität: **14.07.2015 DE 102015213162**

(54) **VERFAHREN ZUM GALVANISCHEN BESCHICHTEN VON TiAl-LEGIERUNGEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche aus einer TiAl - Legierung, bei welchem auf die Oberfläche aus der TiAl - Legierung mindestens eine Schicht galvanisch abgeschieden wird, wobei die Oberfläche aus der TiAl - Le-

gierung einer mindestens zweistufigen Oberflächenbehandlung zur Ausbildung einer aufgerauten Oberfläche unterzogen wird, welche mindestens eine elektrochemische Bearbeitung und mindestens eine stromlose chemische Bearbeitung umfasst.



**Fig. 1**

**EP 3 118 352 A2**

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen aus TiAl - Legierungen, bei welchem auf die Oberfläche mindestens eine Schicht galvanisch abgeschieden wird.

## STAND DER TECHNIK

**[0002]** In Strömungsmaschinen, wie stationären Gasturbinen oder Flugzeugtriebwerken, werden zur Steigerung der Effizienz der Strömungsmaschinen vermehrt TiAl - Legierungen eingesetzt, die aufgrund ihres niedrigen spezifischen Gewichts bei gleichzeitig hoher Festigkeit einen effizienteren Betrieb der Strömungsmaschine ermöglichen. Allerdings herrschen in den Strömungsmaschinen Umgebungsbedingungen, die das Aufbringen von zusätzlichen Schutzschichten, wie Erosionsschutzschichten, Oxidationsschutzschichten, Wärmedämmschichten und dergleichen erfordern.

**[0003]** Zur Aufbringung von derartigen Schutzschichten wird häufig eine galvanisch abgeschiedene Metallschicht als Grundschrift beziehungsweise Zwischenschicht zwischen der Bauteiloberfläche und der Beschichtung vorgesehen.

**[0004]** Ähnlich wie bei Titanlegierungen und Aluminiumlegierungen, die aufgrund ihrer Affinität ihrer Hauptlegierungsbestandteile Titan und Aluminium zum Sauerstoff sehr schnell Oxidschichten ausbilden, bilden auch TiAl - Legierungen aufgrund der Hauptbestandteile Titan und Aluminium häufig sehr schnell eine Oxidschicht an der Oberfläche aus, die eine galvanische Abscheidung einer metallischen Schicht erschwert oder unmöglich macht.

**[0005]** Um dennoch eine galvanische Abscheidung einer Metallschicht auf einer Titan- und/oder Aluminium enthaltenden Oberfläche zu ermöglichen, ist es bereits bekannt die Oberfläche aufzurauen, um durch die Ausbildung von an der Oberfläche hervorstehenden Spitzen die galvanische Abscheidung zu erleichtern bzw. zu ermöglichen. Allerdings sind die bekannten Verfahren mit einer mechanischen Aufräuhung oder einem chemischen Ätzen der Oberfläche nicht zufriedenstellend, da entweder die Verfahren aufwändig sind oder zu unbefriedigenden Ergebnissen führen.

**[0006]** Bei der mechanischen Oberflächenaufrauung kann es zu ungewollten Verformungen und Schädigungen des Oberflächenbereichs kommen und andere Verfahren, wie chemische Verfahren, liefern häufig nicht die notwendige Haftfestigkeit bzw. Rauheit der Oberfläche für die nachfolgende galvanische Beschichtung.

## OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

## AUFBAU DER ERFINDUNG

**[0007]** Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen aus TiAl - Legierungen anzugeben, bei welchem auf der Oberfläche eines Bauteils, die aus einer TiAl - Legierung besteht, eine galvanische Abscheidung einer metallischen Schicht ermöglicht wird, die eine ausreichende Haftfestigkeit aufweist. Gleichzeitig soll das Verfahren einfach und zuverlässig durchführbar sein.

## TECHNISCHE LÖSUNG

**[0008]** Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche aus einer TiAl - Legierung mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhaft ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

**[0009]** Unter einer TiAl - Legierung wird ein Werkstoff verstanden, der als hauptsächliche Bestandteile, also als Bestandteile mit dem größten Anteilen in der Legierung Titan und Aluminium aufweist, wobei sowohl Titan als auch Aluminium den größten Legierungsbestandteil in der Legierung darstellen können. Insbesondere handelt es sich um eine TiAl - Legierung, die intermetallische Phasen ausbildet, wie zum Beispiel  $\square\square\square\square\square Ti_3Al$  und/oder  $\square\square$ - TiAl. Eine derartige TiAl - Legierung kann eine Vielzahl unterschiedlicher Bestandteile enthalten, die jedoch in ihrer Konzentration in einem geringeren Maß als Titan und/oder Aluminium vorhanden sind. Die vorliegende Erfindung kann entsprechend in einem großen Bereich unterschiedlicher Zusammensetzungen der TiAl - Legierungen eingesetzt werden, da durch die Hauptbestandteile Titan und Aluminium und den daraus gebildeten Gefügebestandteilen die Wirkungsweise der vorliegenden Erfindung gegeben ist, auch wenn eine Vielzahl unterschiedlicher Legierungsbestandteile in kleineren Konzentrationen vorhanden sind, insbesondere wenn jedes weitere chemische Element in der Legierung für sich in einer Konzentration kleiner oder gleich 10 At.%, insbesondere kleiner oder gleich 5 At.%, vorzugsweise kleiner oder gleich 3 At.% enthalten ist, während Aluminium und Titan den Rest bilden.

**[0010]** Insbesondere kann die vorliegende Erfindung bei sogenannten TNM - Legierungen eingesetzt werden, welche eine TiAl - Legierung bezeichnen, die als Legierungsbestandteile Niob und/oder Molybdän, insbesondere in Anteilen von 0 bis 3 At.% für Molybdän und 0 bis 5 At.% Niob enthalten.

**[0011]** Gemäß der Erfindung wird eine Oberfläche beschichtet, die aus einer TiAl - Legierung gebildet ist. Dies bedeutet, dass das gesamte Bauteil, das beschichtet werden soll, oder Teile davon aus einer TiAl - Legierung gebildet sein können. Insbesondere kann auch nur ein zu beschichtender Oberflächenbereich aus einer TiAl - Legierung gebildet sein.

**[0012]** Erfindungsgemäß wird die Oberfläche aus der TiAl - Legierung einer mindestens zweistufigen Oberflächenbehandlung zur Ausbildung einer aufgerauten Oberfläche unterzogen, wobei mindestens eine Stufe eine elektrochemische Bearbeitung und mindestens die zweite Stufe eine stromlose chemische Bearbeitung beinhaltet.

**[0013]** Unter elektrochemischer Bearbeitung wird hierbei die Bearbeitung der Oberfläche unter Anwesenheit einer chemisch aktiven Substanz, wie ein Elektrolyt, bei gleichzeitigem Anlegen einer elektrischen Spannung (Potenzialdifferenz) verstanden, bei der das zu bearbeitende Material anodisch oxidiert und damit aufgelöst wird. Bei einer stromlosen chemischen Bearbeitung liegt lediglich eine chemisch aktive Substanz vor und es wird kein elektrisches Potenzial angelegt.

**[0014]** Durch die zweistufige, in den Stufen unterschiedliche Oberflächenbehandlung lässt sich eine besonders gute Aufrauung der Oberfläche für die nachfolgende galvanische Beschichtung erzielen, die insbesondere eine gute Haftfestigkeit der Beschichtung ermöglicht. Insbesondere lassen sich mit der zweistufigen Oberflächenbehandlung Oberflächen aus einer TiAl - Legierung mit einer mittleren Rauheit bzw. einer gemittelte Rautiefe in der Größenordnung von 1 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere 5 bis 15  $\mu\text{m}$  erzeugen.

**[0015]** Vorzugsweise kann bei der zweistufigen Oberflächenbehandlung die elektrochemische Bearbeitung die erste Stufe der Behandlung bilden, während in der zweiten Stufe eine stromlose chemische Bearbeitung erfolgt. Durch eine Kombination der elektrochemischen Oberflächenbearbeitung und einer nachfolgenden stromlosen chemischen Bearbeitung ist eine besonders effektive Oberflächenbearbeitung zur Erzielung einer Rauheit, die eine besonders gute Haftfestigkeit galvanisch abgeschiedener Schichten ermöglicht, gegeben.

**[0016]** Für die elektrochemische Bearbeitung durch anodisches Ätzen kann eine Essigsäure - Flusssäure - Lösung eingesetzt werden, welche insbesondere eine Zusammensetzung aufweisen kann, in der die Massenkonzentration der Essigsäure 800 bis 900 g/l und die Massenkonzentration der Flusssäure 100 - 200 g/l beträgt.

**[0017]** Die stromlose chemische Bearbeitung kann durch Aktivbeizen in einer Fluoroborsäure - Natriumtetrafluoroborat - Lösung erfolgen.

**[0018]** Zwischen dem Bearbeitungsschritten mit der elektrochemischen Bearbeitung und der stromlosen chemischen Bearbeitung und/oder vor der elektrochemischen Bearbeitung kann ein Reinigungsschritt mit einer Druckluft - Reinigung und/oder einer Reinigung mit Spritzwasser mittels einer Wasserpistole durchgeführt werden, der vorzugsweise von einem Trocknungsschritt gefolgt werden kann.

**[0019]** Zusätzlich zu der zweistufigen Oberflächenbehandlung mit einer elektrochemischen Bearbeitung und einer stromlosen chemischen Bearbeitung kann zusätzlich vor der zweistufigen Oberflächenbehandlung ein

chemisches Beizen der TiAl - Oberfläche, das heißt der Oberfläche aus einer TiAl - Legierung, mit einer ammoniumbifluoridhaltigen Salpetersäure erfolgen. Die Zusammensetzung der ammoniumbifluoridhaltigen Salpetersäure kann derart sein, dass die Massenkonzentration der Salpetersäure im Bereich von 300 bis 400 g/l liegt, während das Ammoniumbifluorid in einer Massenkonzentration von 50 bis 80 g/l vorliegen kann.

**[0020]** Vor der zweistufigen Oberflächenbehandlung oder vor dem chemischen Beizen der Oberfläche einer TiAl - Legierung kann ein chemischer Reinigungsschritt durchgeführt werden, der mit einer alkalischen Reinigungslösung durchgeführt werden kann.

**[0021]** Nach der zweistufigen Oberflächenbehandlung kann eine chemische Aktivierung der Oberfläche aus der TiAl - Legierung mit einer Schwefelsäure - Lösung durchgeführt werden.

**[0022]** Zwischen und/oder nach den einzelnen Bearbeitungsschritten, d.h. dem chemischen Beizen mit einer ammoniumbifluoridhaltigen Salpetersäure, der zweistufigen Oberflächenbehandlung mit einerseits der elektrochemischen Bearbeitung und der stromlosen chemischen Bearbeitung sowie der chemischen Aktivierung der Oberfläche kann jeweils eine Spülung der TiAl - Oberfläche mit demineralisiertem Wasser erfolgen.

**[0023]** Die galvanische Schicht, die nach der entsprechenden Vorbereitung der TiAl - Oberfläche abgeschieden werden kann, kann eine Nickel - oder Kobaltschicht sein, die mit einer Schichtdicke von mindestens 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise mindestens 5  $\mu\text{m}$  oder insbesondere mindestens 10  $\mu\text{m}$  abgeschieden werden kann.

**[0024]** Nach der Abscheidung der galvanischen Schicht kann mindestens eine zweite Schicht abgeschieden werden, die durch verschiedene Verfahren aufgebracht werden kann, wie beispielsweise wiederum durch galvanische Abscheidung, durch physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD physical vapour deposition), chemische Dampfphasenabscheidung (CVD chemical vapour deposition), thermisches Spritzen, Schweißen, Löten und dergleichen.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ABBILDUNGEN

**[0025]** Die beigefügten Abbildungen zeigen in

Fig. 1 eine rasterelektronmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs durch eine galvanisch abgeschiedene Beschichtung auf einer TiAl - Legierung ,

Fig. 2 eine rasterelektronmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der TiAl - Legierung vor dem galvanischen Beschichten und in

Fig. 3 die Oberfläche aus Figur 2, die in einem größeren Maßstab und mit dem Sekundärelektronen - Detektor des Rasterelektronenmikroskops aufgenommen worden.

## AUSFÜHRUNGSBEISPIEL

[0026] Weitere Vorteile, Kennzeichen und Merkmale der vorliegenden Erfindung werden bei der nachfolgenden detaillierten Beschreibung eines Ausführungsbeispiels deutlich, wobei die Erfindung nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt ist.

[0027] Bei dem Ausführungsbeispiel wird ein Bauteil aus einer TiAl - Legierung einer Beschichtung unterzogen, die 43 bis 45 At.% Aluminium, 0,5 bis 3 At.% Molybdän, 0 bis 4,0 At.% Niob, in Summe 0 bis 5 At.% Vanadium, Chrom, Mangan und Eisen, in Summe mit 0 bis 0,5 At.% Hafnium und Zirkon, 0,1 bis 1 At.% Kohlenstoff und 0,05 bis 0,2 At.% Bor sowie 0 bis 1 At.% Silizium aufweist. Das Bauteil, das in dem vorliegenden Fall komplett aus dem TiAl - Werkstoff gebildet ist, aber lediglich auch nur einen Oberflächenbereich aus dem TiAl - Werkstoff aufweisen kann, wird zunächst einer chemischen Reinigung mit einer alkalischen Reinigungslösung mit der Bezeichnung TURCO 5948 DPM (geschützte Handelsbezeichnung der Fa. Henkel) unterzogen.

[0028] Nach der chemischen Reinigung erfolgt ein chemisches Beizen in einer ammoniumbifluoridhaltigen Salpetersäure mit 350 g/l Salpetersäure und 60 g/l Ammoniumbifluorid. Nach dem Beizen mit der ammoniumbifluoridhaltigen Salpetersäurelösung wird die TiAl - enthaltende Oberfläche zur Entfernung des Beizschlammes mit Druckluft oder einem Wasserstrahl aus einer Luft-/Wasserpistole bespritzt und anschließend getrocknet.

[0029] Danach erfolgt ein anodisches Ätzen in konzentrierter Essigsäure/ Flusssäure - Lösung mit einer Zusammensetzung von 850 g/l Essigsäure und 150 g/l Flusssäure. Auch nach dem anodischen Ätzen wird die Oberfläche durch Abspritzen mit Druckluft und/oder einem Wasserstrahl aus einer Luft-/Wasserpistole gereinigt.

[0030] Danach erfolgt das chemische aktiv Beizen mit einer Fluoroborsäure - Natriumtetrafluoroborat - Lösung.

[0031] Nach diesem Bearbeitungsschritt wird die Oberfläche mit demineralisiertem Wasser gespült. Das Spülen mit demineralisiertem Wasser kann zusätzlich zu den anderen beschriebenen Reinigungsschritten sowohl nach dem chemischen Reinigen als auch nach dem chemischen Beizen und dem anodischen Ätzen erfolgen.

[0032] Zum Abschluss der Vorbereitung der TiAl - haltigen Oberfläche für die nachfolgende galvanische Beschichtung erfolgt ein chemisches Aktivieren der Oberfläche in einer Schwefelsäure - Lösung.

[0033] Nach dem Spülen mit demineralisiertem Wasser kann das so vorbereitete TiAl - Bauteil galvanisch mit einer Schicht aus Nickel und/oder Kobalt überzogen werden, die eine Schichtdicke von mindestens 5 µm aufweist.

[0034] Anschließend lassen sich verschiedenste Beschichtungen, wie Wärmedämmschichten, Oxidationsschutzschichten, Erosionsschutzschichten, Verschleißschutzschichten, Maßkorrekturschichten mit

unterschiedlichsten Verfahren abscheiden.

[0035] Die einzelnen Verfahrensschritte müssen nicht unmittelbar nacheinander durchgeführt werden, sondern nach einem Reinigungsschritt und einem Trocknungsschritt kann das Verfahren auch unterbrochen werden und anschließend mit dem nächsten Bearbeitungsschritt nach einer Pause wieder fortgesetzt werden.

[0036] Die Figur 1 zeigt einen metallographischen Querschliff in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, wobei im unteren Bildbereich der TiAl - Grundwerkstoff zu sehen ist (dunkelgrau) und im oberen Teil (hellgrau) die galvanisch abgeschiedene Beschichtung. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Grenzfläche eine raue Struktur aufweist, die die galvanische Beschichtung ermöglicht und eine gute Haftfestigkeit der abgeschiedenen Schicht bedingt.

[0037] Die Figuren 2 und 3 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche des TiAl - Bauteils vor der Abscheidung der galvanischen Schicht. Auch hier ist zu erkennen, dass die Oberfläche eine ausgeprägte Strukturierung aufweist, die die nachfolgende galvanische Abscheidung der Schicht ermöglicht und die Haftfestigkeit der galvanischen Schicht verbessert.

[0038] Obwohl die vorliegende Erfindung anhand des Ausführungsbeispiels deutlich beschrieben worden ist, ist für den Fachmann selbstverständlich, dass die Erfindung nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt ist, sondern dass vielmehr Abweichungen in der Weise möglich sind, dass einzelne Merkmale weggelassen werden können oder andere Kombinationen von Merkmalen verwirklicht werden können. Die vorliegende Offenbarung schließt sämtliche Kombinationen der vorgestellten Einzelmerkmale mit ein.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche aus einer TiAl - Legierung, bei welchem auf die Oberfläche aus der TiAl - Legierung mindestens eine Schicht galvanisch abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche aus der TiAl - Legierung einer mindestens zweistufigen Oberflächenbehandlung zur Ausbildung einer aufgerauten Oberfläche unterzogen wird, bei welcher mindestens eine elektrochemische Bearbeitung und mindestens eine stromlose chemische Bearbeitung durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der zweistufigen Oberflächenbehandlung in einer ersten Stufe die elektrochemische Bearbeitung und in einer zweiten Stufe die stromlose chemische Bearbeitung erfolgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

- dadurch gekennzeichnet, dass**  
die elektrochemische Bearbeitung durch anodisches Ätzen in einer Essigsäure - Flusssäure - Lösung erfolgt, wobei insbesondere für die Zusammensetzung der Essigsäure - Flusssäure - Lösung Massenkonzentrationen von 800 bis 900 g/l Essigsäure und 100 bis 200 g/l Flusssäure gewählt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
die stromlose chemische Bearbeitung durch Beizen in einer Fluoroborsäure - Natriumtetrafluoroborat - Lösung erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
zwischen der elektrochemischen Bearbeitung und der stromlosen chemischen Bearbeitung und/oder vor der elektrochemischen Bearbeitung ein Reinigungsschritt mit Druckluft und/oder Spritzwasser, insbesondere gefolgt von einem Trocknungsschritt durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
vor der zweistufigen Oberflächenbehandlung ein chemisches Beizen der Oberfläche aus der TiAl - Legierung mit einer ammoniumbifluoridhaltigen Salpetersäurelösung erfolgt, wobei insbesondere für die Zusammensetzung Massenkonzentrationen von 300 bis 400 g/l Salpetersäure und 50 bis 80 g/l Ammoniumbifluorid gewählt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
vor der zweistufigen Oberflächenbehandlung oder vor dem chemischen Beizen der Oberfläche aus der TiAl - Legierung mit einer ammoniumbifluoridhaltigen Salpetersäurelösung ein chemisches Reinigen mit einer alkalischen Reinigungslösung erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
nach der zweistufigen Oberflächenbehandlung eine chemische Aktivierung der Oberfläche mit einer Schwefelsäure - Lösung erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
zwischen und/oder nach den einzelnen Bearbeitungsschritten eine Spülung der Oberfläche mit demineralisiertem Wasser erfolgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
als galvanische Schicht eine Nickel - oder Kobalt - Schicht abgeschieden wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
auf der galvanisch abgeschiedenen Schicht mindestens eine zweite Schicht abgeschieden wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
die zweite Schicht mit einem Verfahren abgeschieden wird, welches aus der Gruppe ausgewählt wird, die eine galvanische Abscheidung, physikalische Dampfphasenabscheidung, eine chemische Dampfphasenabscheidung, thermisches Spritzen, Aufschweißen und Auflöten umfasst.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
die TiAl - Legierung eine Legierung ist, die als weitere Bestandteile Niob und/oder Molybdän aufweist, wobei insbesondere der Niob - Gehalt im Bereich von 0 bis 5 at.% und/oder der Molybdän - Gehalt im Bereich von 0 bis 3 at.% liegt und/oder vorzugsweise der Al - Gehalt im Bereich von 40 bis 45 at.% liegt, wobei der Rest Ti und optional weitere Legierungsbestandteile sind.

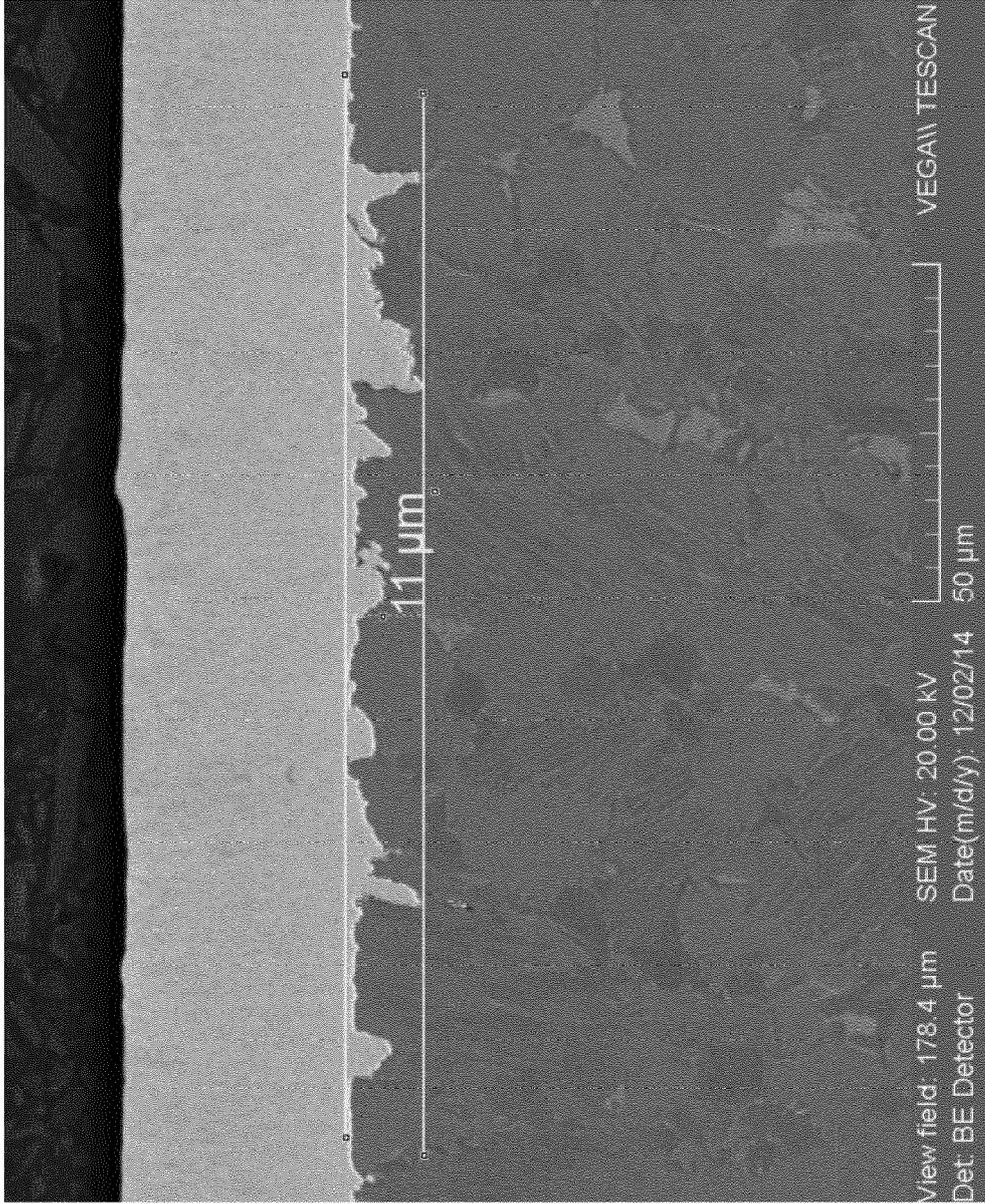


Fig. 1

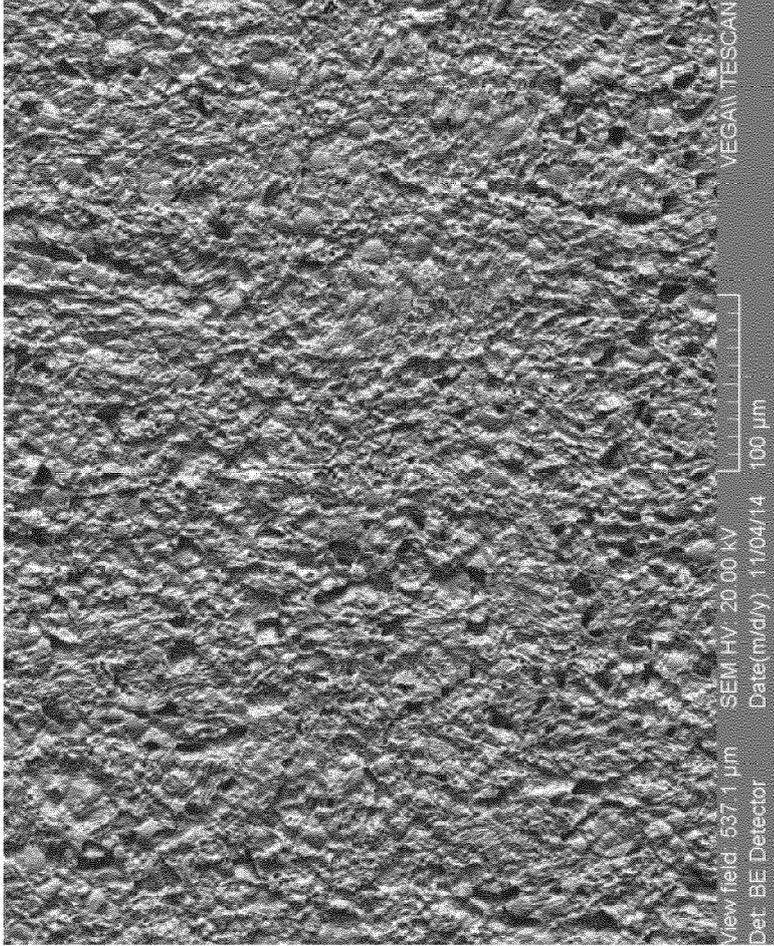


Fig. 2

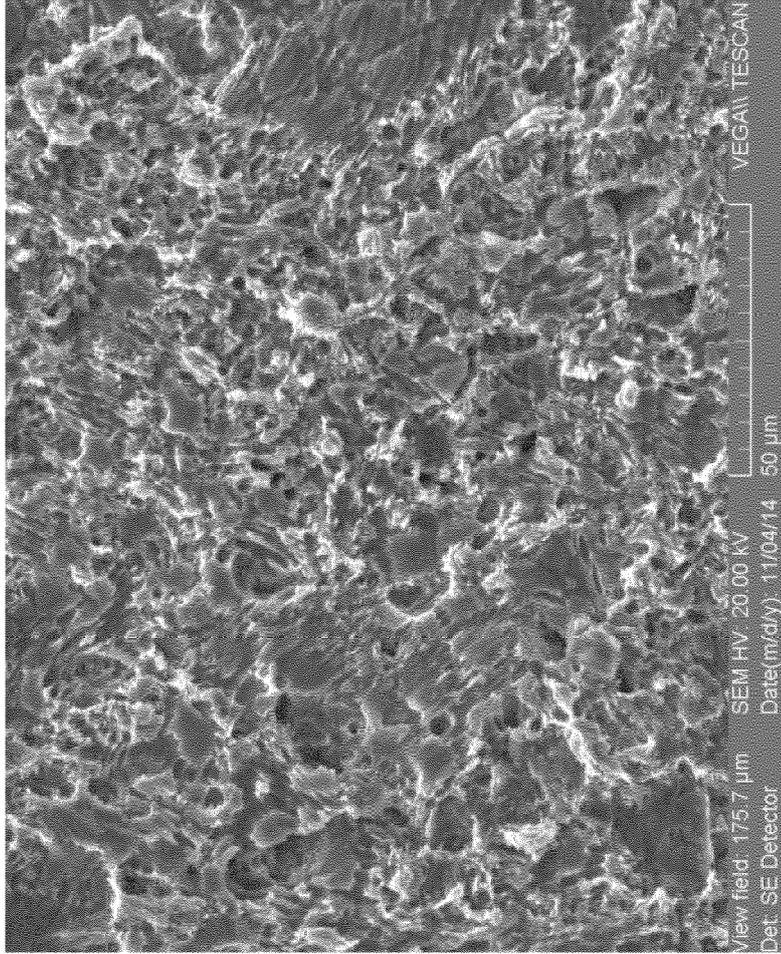


Fig. 3