



# Schmelzflusselektrolytische Faserbeschichtung als Basis für kostengünstige MMCs

Jochen Gussone, Dr. Joachim Hausmann





# Schmelzflusselektrolyse / Schmelzflussgalvanik

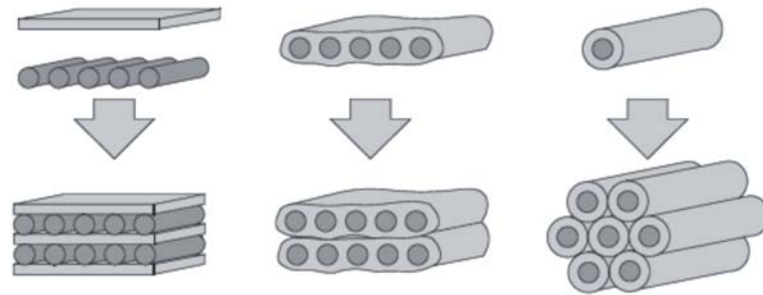
- Elektrolyt: geschmolzene Salze
- Salzschnmelzen für Titanabscheidung erforderlich:
  - Wasserfreier Elektrolyt
  - Großes elektrochemisches Fenster
- Alternativen?
  - Organische Lösungsmittel: nicht erfolgreich
  - Ionische Flüssigkeiten: (noch) keine Alternative



# Faserbeschichtung als Basis für MMCs:

## ➤ Verschiedene Konzepte

- Foil-Fibre-Foil (FFF)
- Monotape (MT)
- Matrix Coated Fibre (MCF)



- Prozesse basierend auf dem MCF-Konzept werden aufgrund der guten Eigenschaften seit vielen Jahren am Institut für Werkstoff-Forschung entwickelt

- Kosten für PVD Faserbeschichtung > 50% des Werkstoffs



# Kostengünstige Titanmatrixverbundwerkstoffe (TMC):

- Wichtigstes Ziel dieser Arbeiten: Kostenreduktion
  
- Möglichkeiten der Kostenreduktion durch Galvanik:
  - Hohe Schichtrate
  - Elektrolyseprozesse besser für Massenproduktion geeignet
  - Kontinuierlicher Prozess denkbar
    - Vgl. z.B. Weißblechproduktion
    - Gut kombinierbar mit vorgelagerten Prozessen
      - Faserherstellung, Faserschutzschichtherstellung
  
- Verwendung kostengünstiger Vorstoffe / Recycling
  - $Ti_xO_y$  /  $TiCl_x$  /  $Me_2TiF_6$  / Kroll-Titanschwamm / Ti- Schrott



# Mögliche Elektrolytsysteme:

- Alkali-, Erdalkalihalogenide
- Literatur hauptsächlich Chloride und Fluoride (z.B.: Robin 2000<sup>1</sup> )

Chloride:

- Pulver, Dendriten

Fluoride:

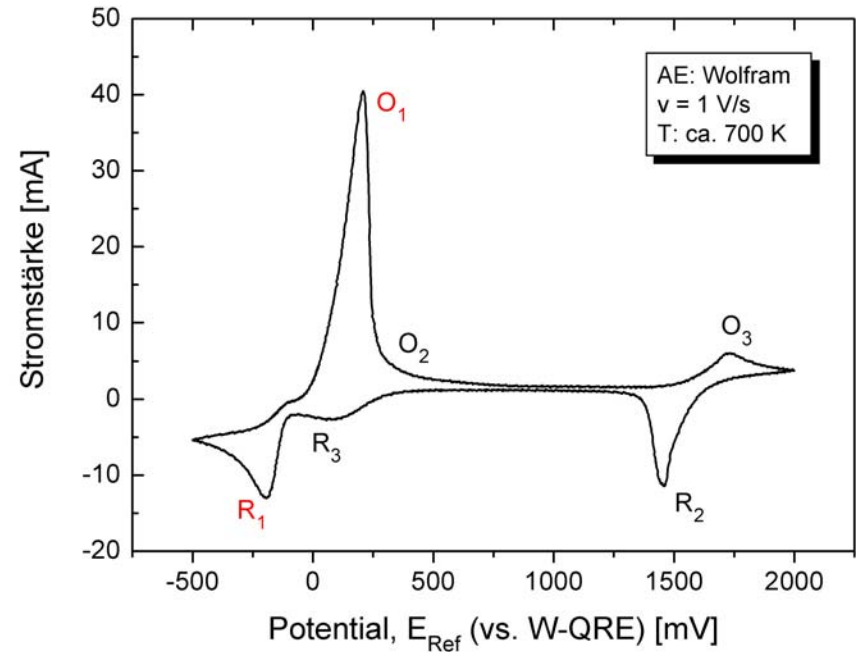
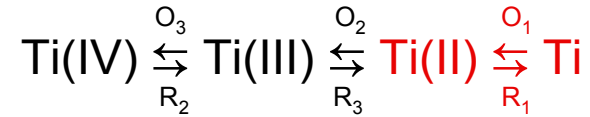
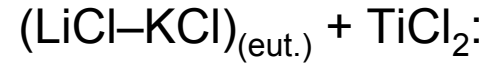
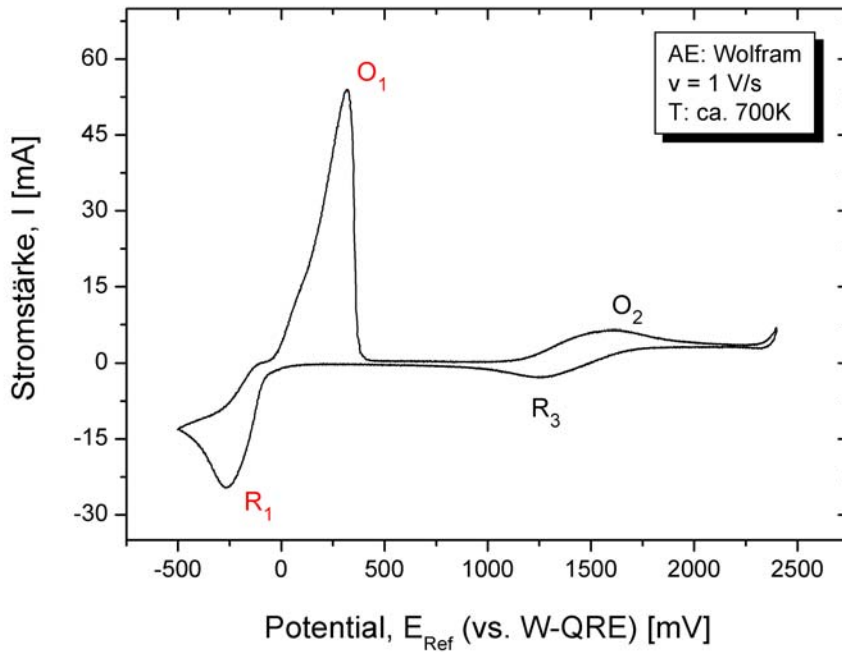
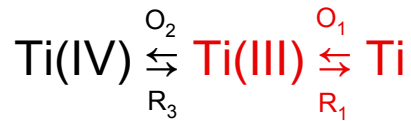
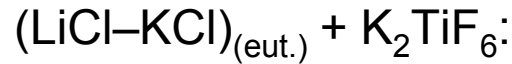
- Geschlossene, gleichförmige Schichten

<sup>1</sup> „ ... **Chloride melts generally led to powdery or dendritic deposits** due to the existence of three low-stability titanium oxidation states and disproportionation reactions. **In fluoride melts**, only two oxidation states exist and the high stability of the titanium fluoride complexes results in two reduction steps ... . **Compact and uniform deposits** of pure titanium were obtained ...“

Robin 2000: Robin, A. and Ribeiro, R.B., J. Appl. Electrochem., 2000. 30(2): p. 239-246.

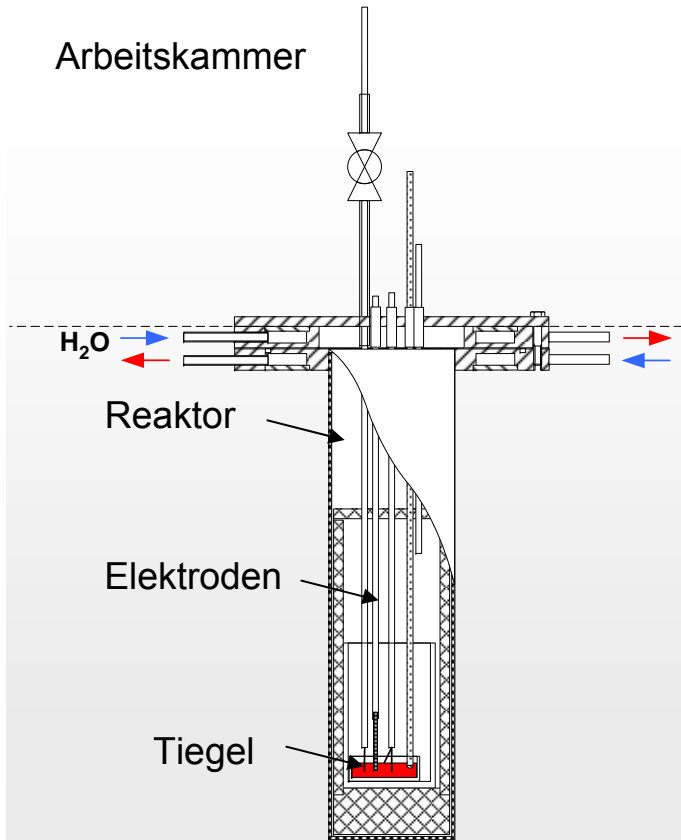
# Mögliche Elektrolytsysteme:

➤ Unterschiede Elektrochemie (Fluoride vs. Chloride):



# Experimentelles

➤ Hochtemperaturelektrolyse in Gloveboxsystem mit hochreiner Argonatmosphäre



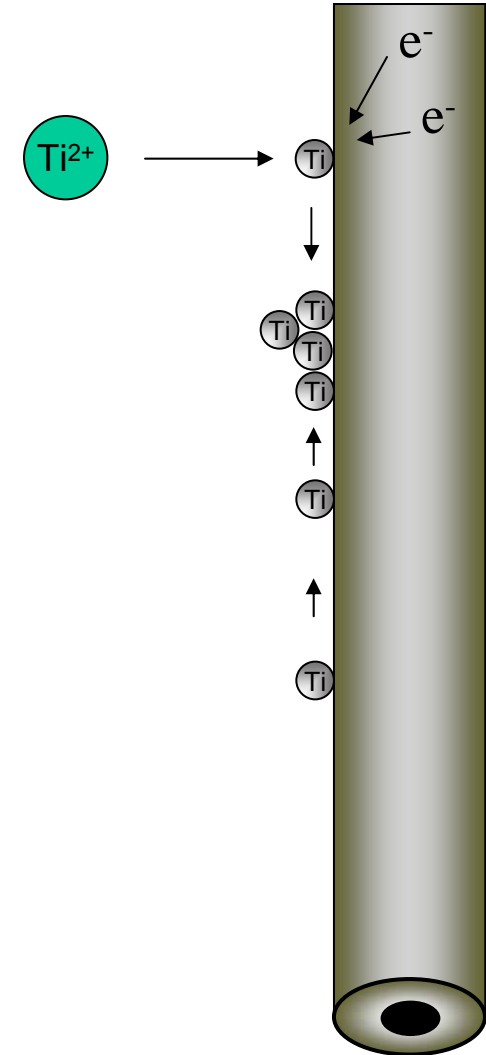
# Elektrolytische Titanabscheidung

- Diffusion Titanionen zur Elektrode
- **Ladungstransfer**
- Bildung von Adatomen



# Elektrolytische Titanabscheidung

- Diffusion zur Elektrode
- Ladungstransfer / Bildung Adatome
- Oberflächendiffusion der Adatome
- **Keimbildung**

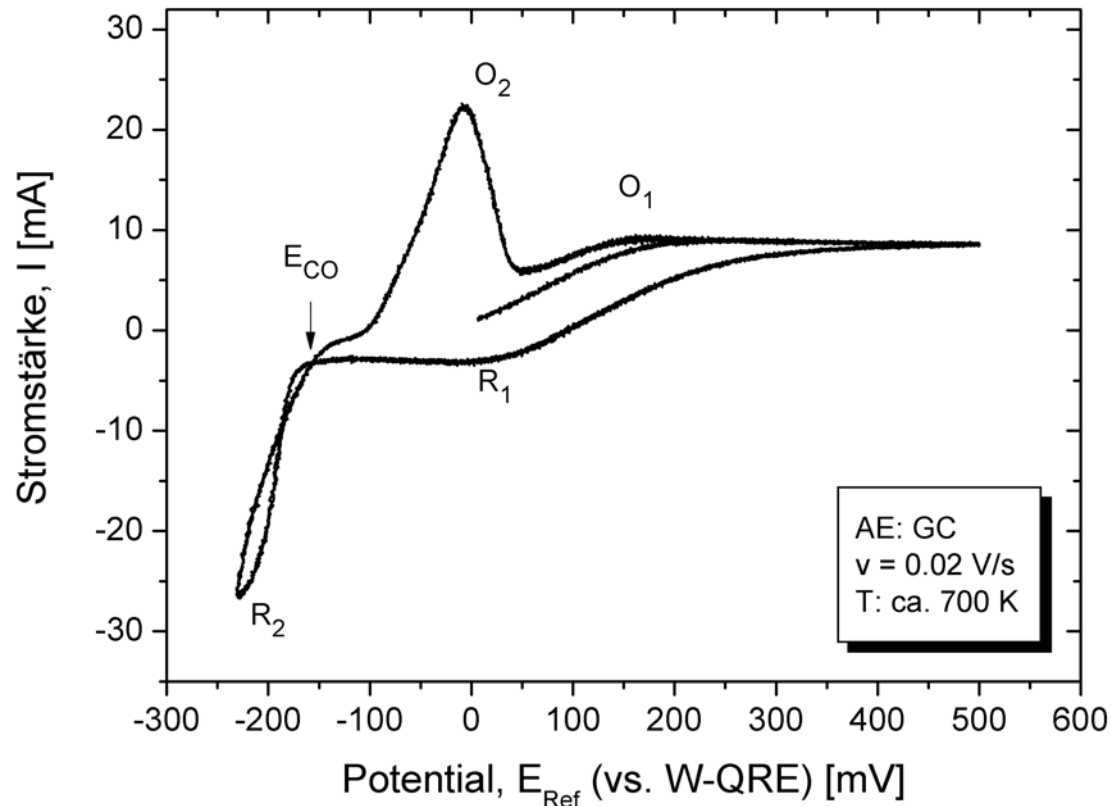


# Elektrolytische Titanabscheidung

➤ Untersuchung der Keimbildung (Zyklische Voltammetrie)

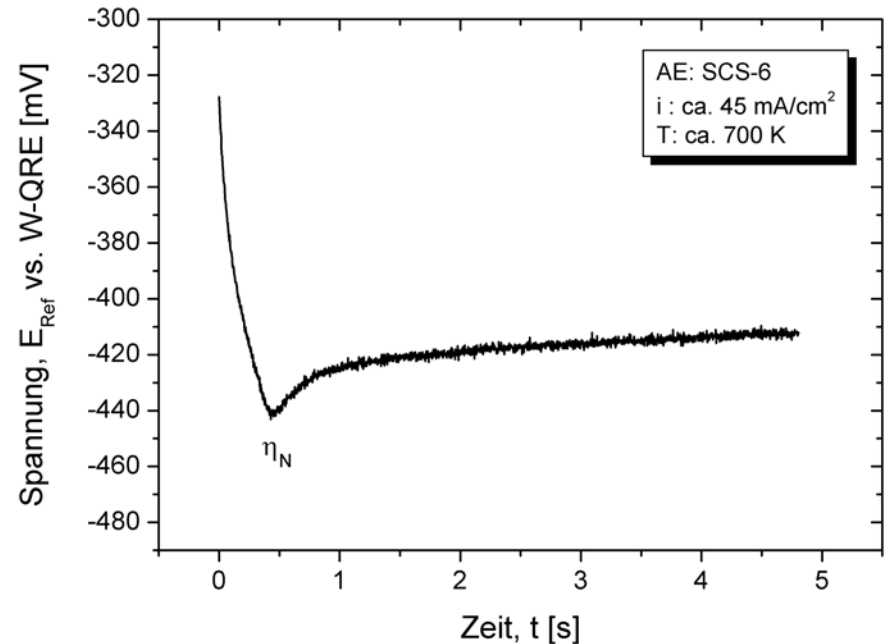
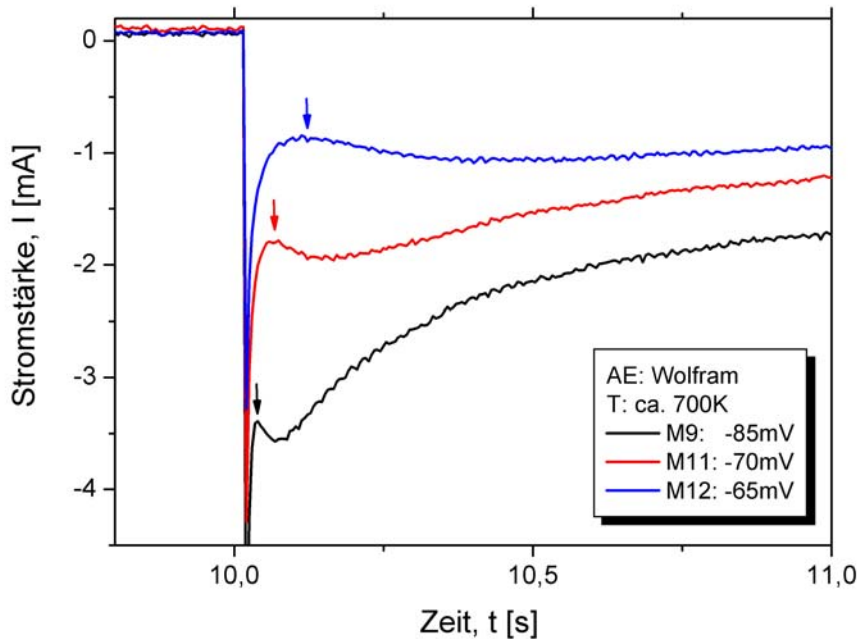
➤ Erkennbar durch:

➤ Schnittpunkt in der Strom-Spannungskurve „nucleation crossover“



# Elektrolytische Titanabscheidung

- Untersuchung der Keimbildung durch Transient-Methoden
  - Erkennbar durch:
    - Stromminimum (Chronoamperometrie, links)
    - Spannungsmaximum (Chronopotentiometrie, rechts)

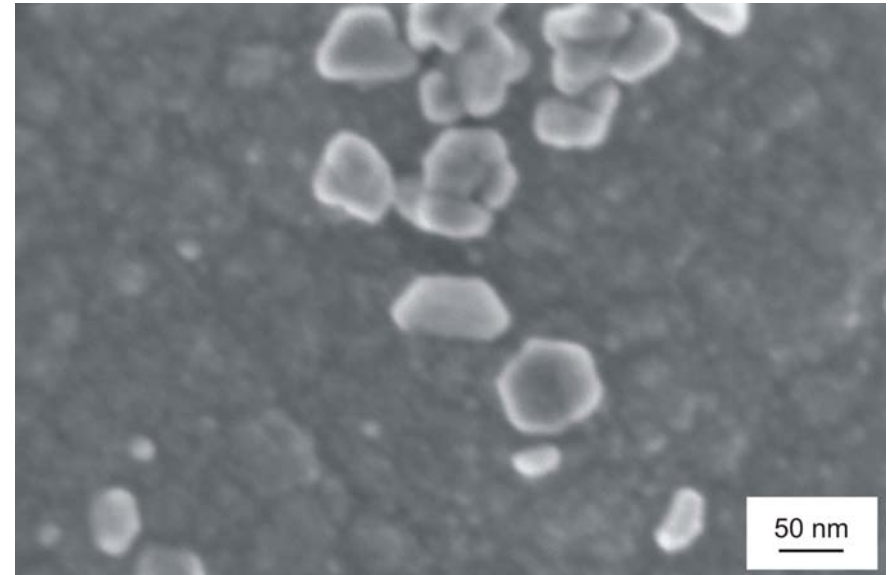
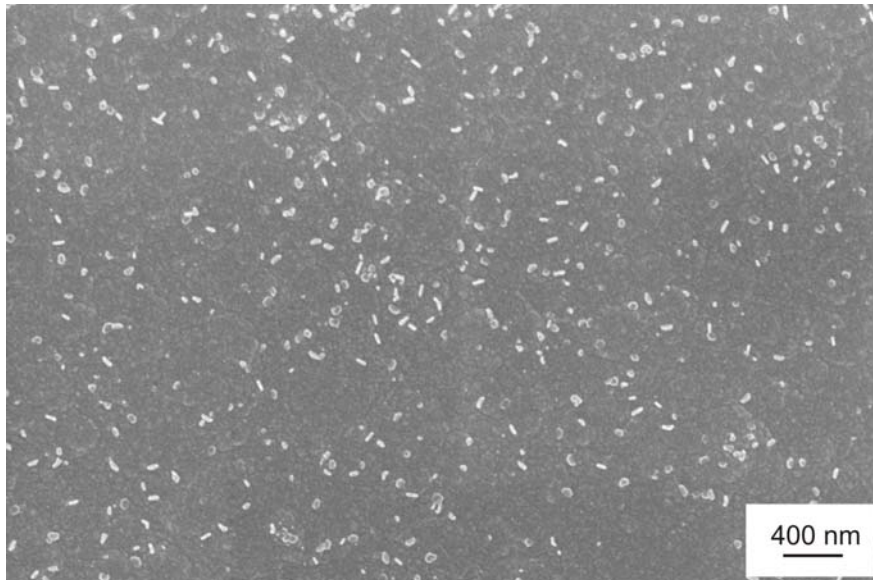


# Elektrolytische Titanabscheidung

- Untersuchung der Keimbildung
  - Rasterelektronenmikroskopie

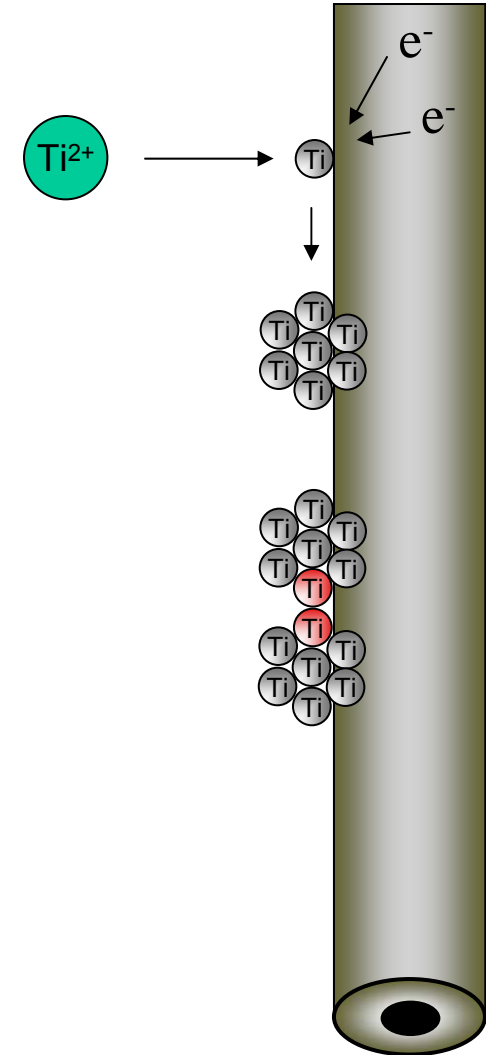
Prozesszeit: 1.5 s

$i \approx 70 \text{ mA/cm}^2$



# Elektrolytische Titanabscheidung

- Diffusion zur Elektrode
- Ladungstransfer
- Diffusion der Adatome
- Keimbildung
- **Keimwachstum**
- **Zusammenwachsen der Keime**

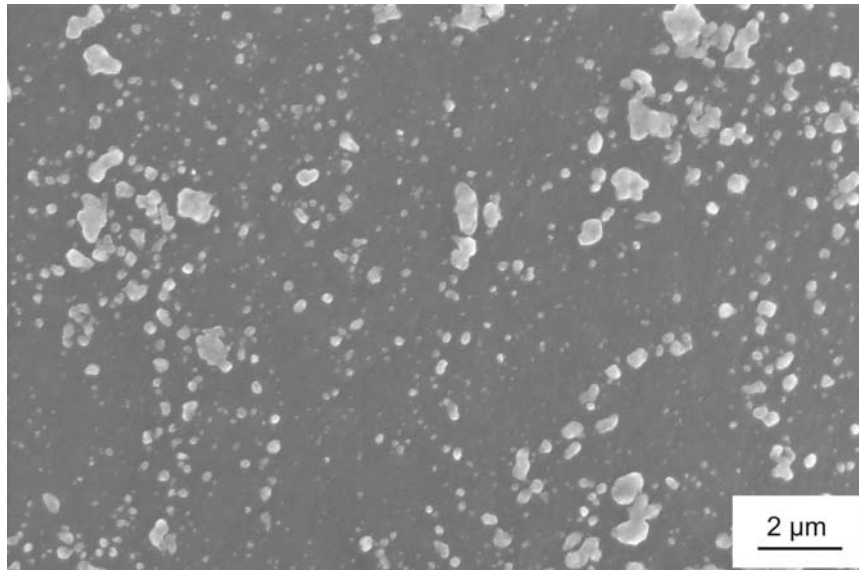


# Elektrolytische Titanabscheidung

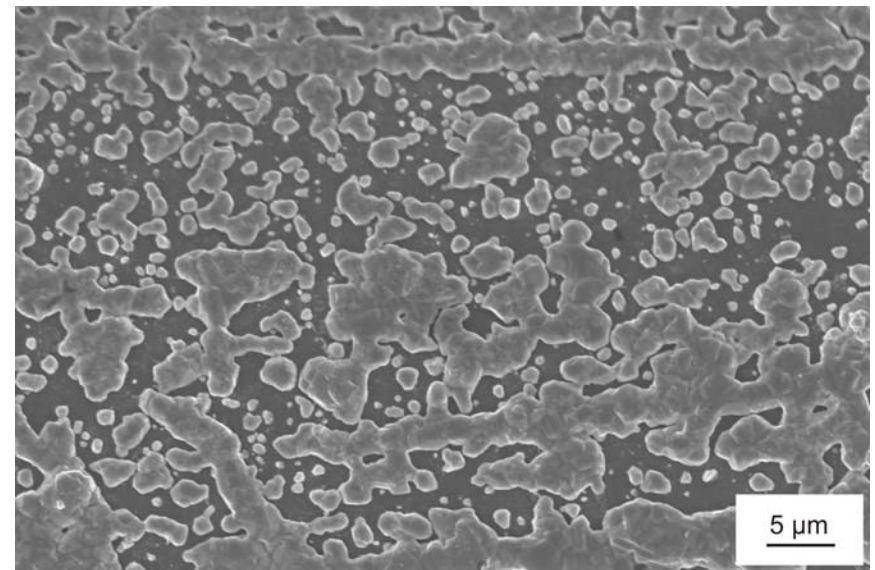
➤ Keimwachstum

➤ Rasterelektronenmikroskopie

Prozesszeit: 2 s  
 $i \approx 45 \text{ mA/cm}^2$

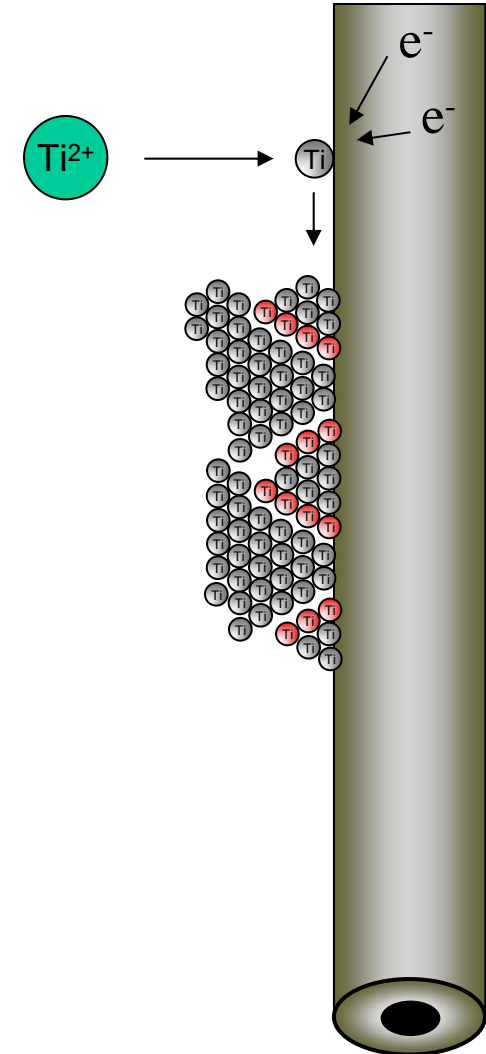


Prozesszeit: 5 min  
 $i \approx 45 \text{ mA/cm}^2$



# Elektrolytische Titanabscheidung

- Diffusion zur Elektrode
- Ladungstransfer
- Diffusion der Adatome
- Bildung eines kritischen Keims
- Keimwachstum
- Zusammenwachsen der Keime
- **Wachstumsauslese**



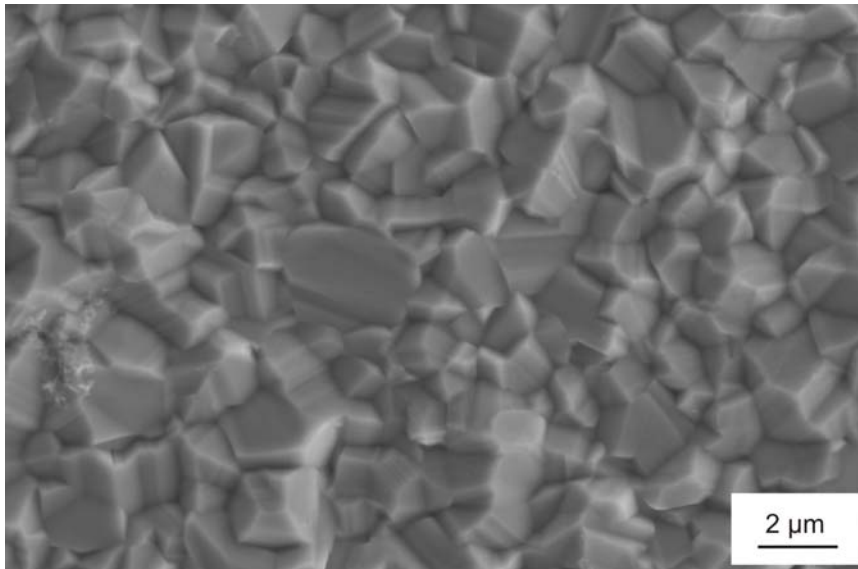
# Elektrolytische Titanabscheidung

## ➤ Wachstumsauslese

Prozesszeit: 2 min

Ladungen: 120mAs

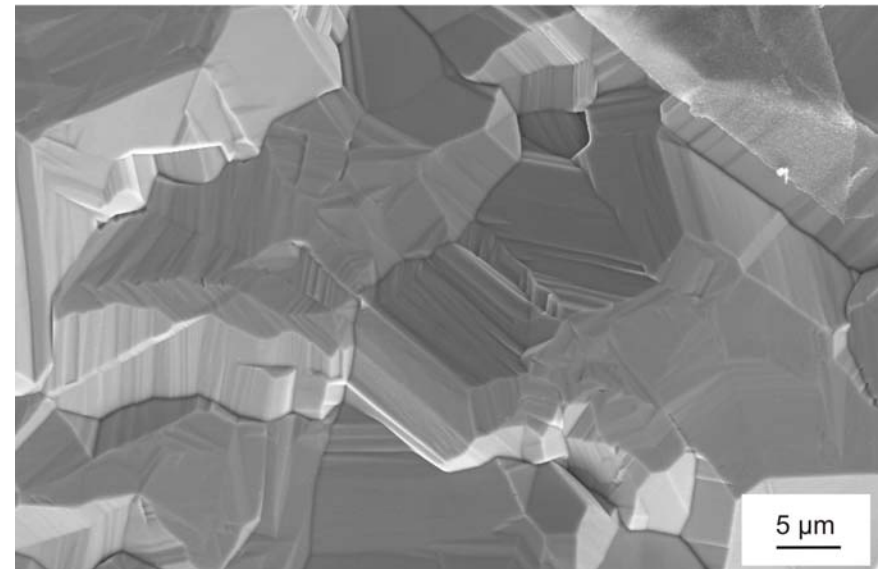
Schichtdicke: ca. 2-5 $\mu\text{m}$  ( $d_{\text{calc}} \approx 3\mu\text{m}$ )



Prozesszeit: 4 h

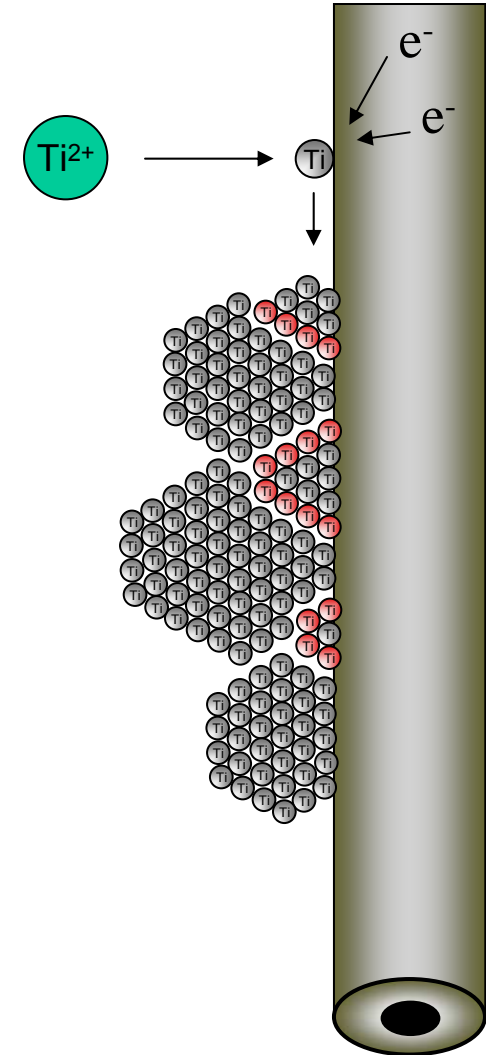
Ladungen: 7200mAs

Schichtdicke: ca. 80  $\mu\text{m}$  ( $d_{\text{calc}} \approx 90\mu\text{m}$ )



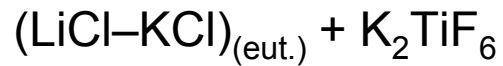
# Elektrolytische Titanabscheidung

- Diffusion zur Elektrode
- Ladungstransfer
- Diffusion der Adatome
- Bildung eines kritischen Keims
- Keimwachstum
- Zusammenwachsen der Keime
- Wachstumsauslese
- **Ausbildung morphologischer Charakteristika**

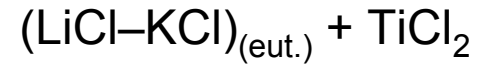
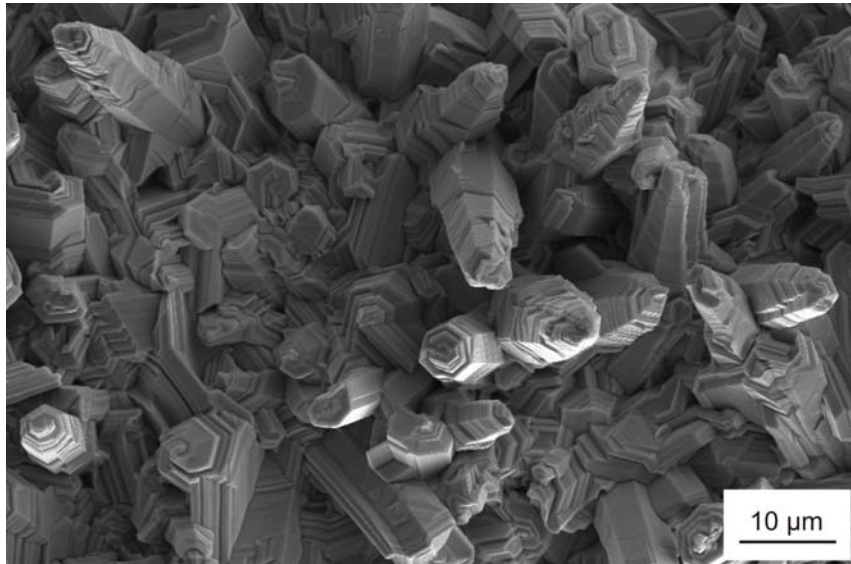


# Elektrolytische Titanabscheidung

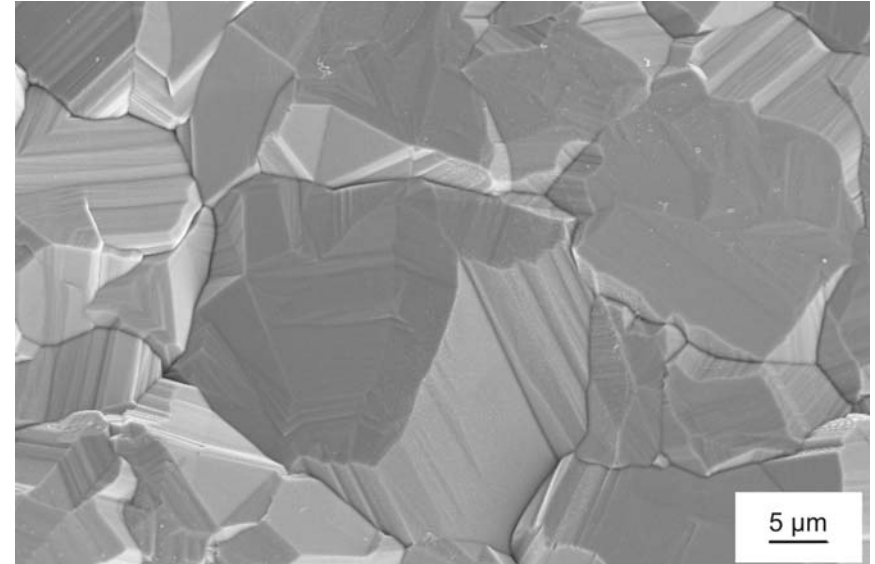
## ➤ Morphologieausbildung



$$i \approx 60 \text{ mA/cm}^2$$

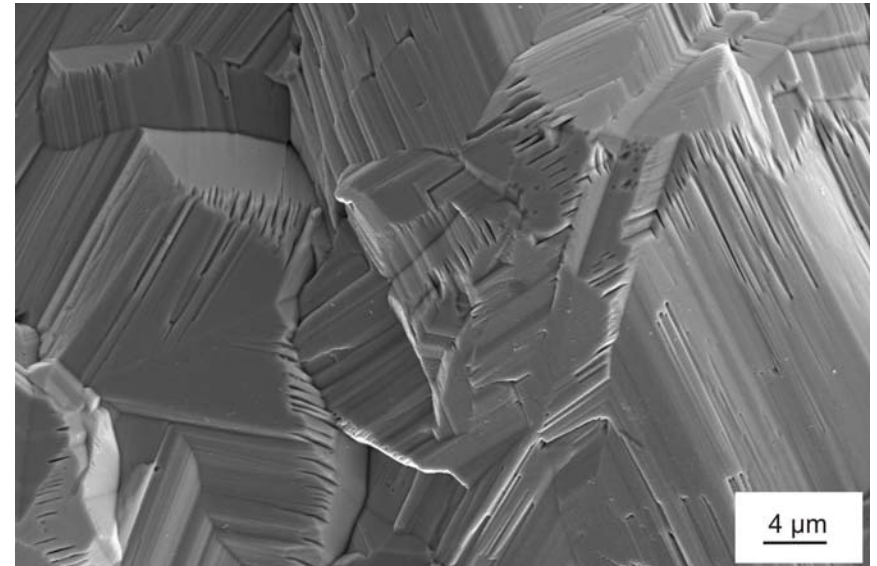
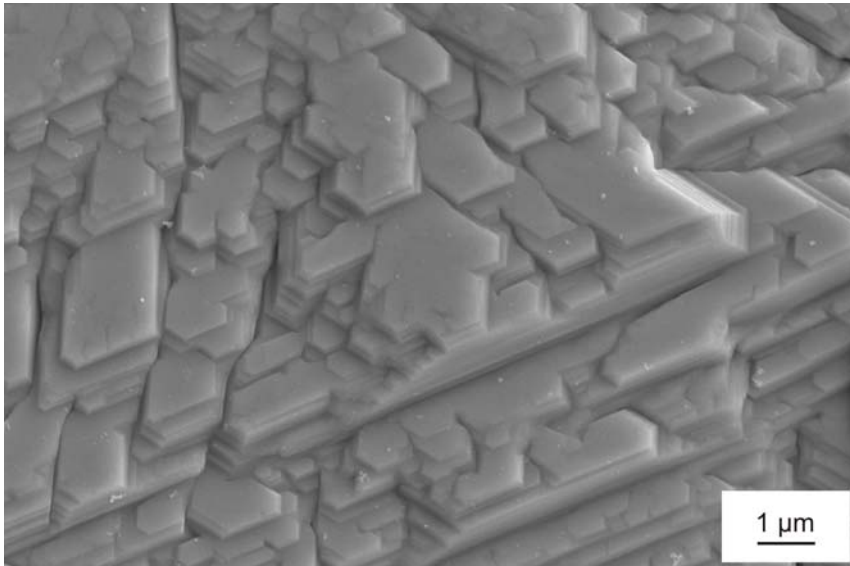
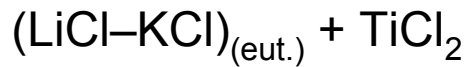


$$\text{Pulsen: } i_{\text{mittel}} \approx 20 \text{ mA/cm}^2$$



# Elektrolytische Titanabscheidung

- Morphologieausbildung
  - Mikroskopische Wachstumsfehler

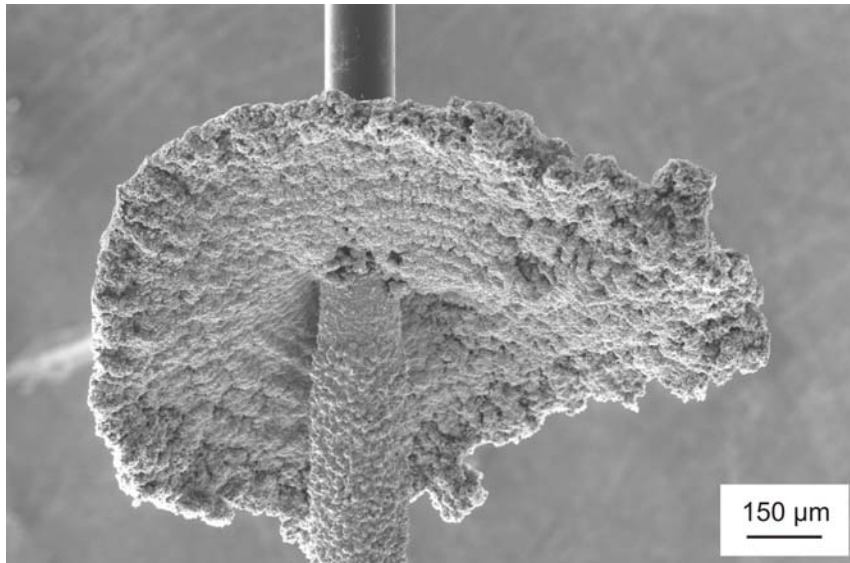


# Elektrolytische Titanabscheidung

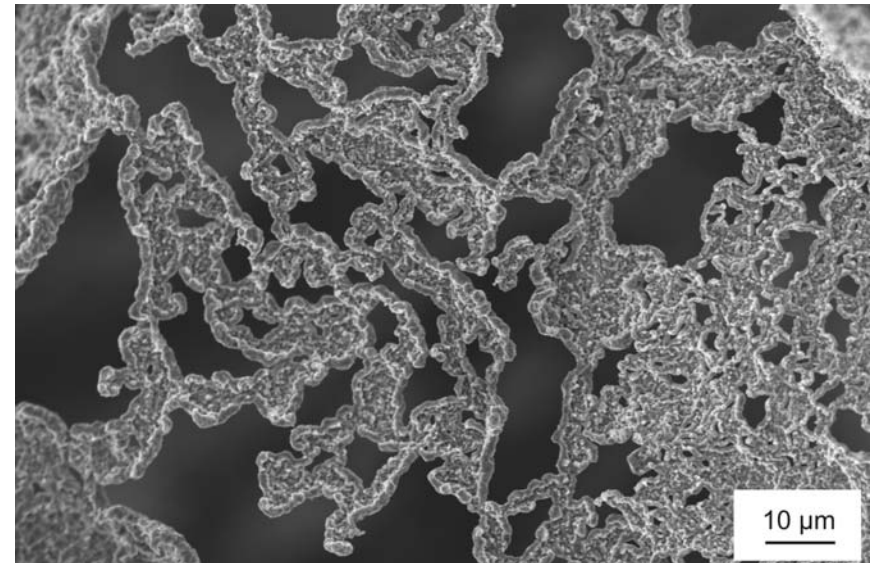
➤ Folienbildung

➤ Titanfilme / Netzwerke Oberfläche der Schmelze

Kompakte Titanfolien

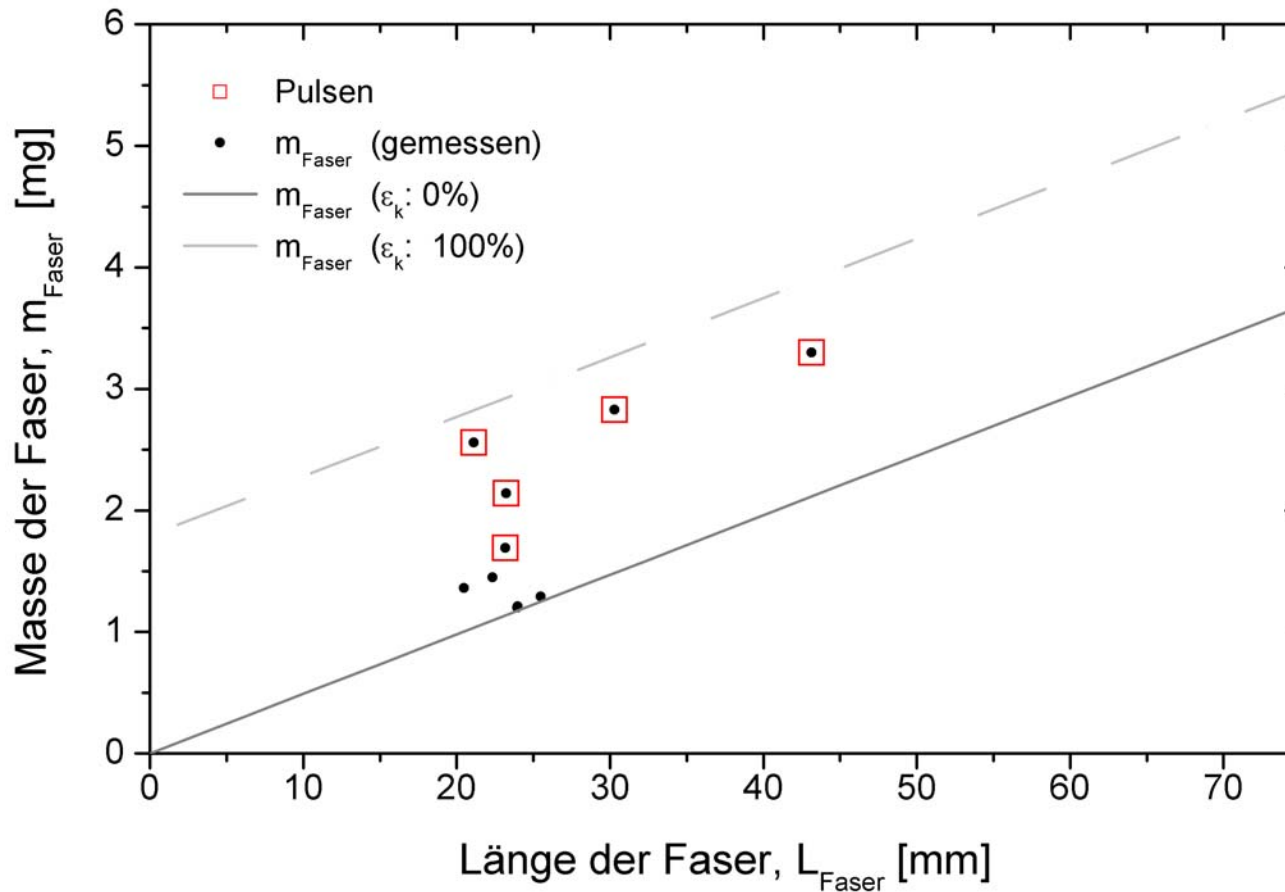


Titannetzwerke



# Elektrolytische Titanabscheidung

➤ Stromausbeute (bei  $Q = 7200\text{mAs}$ ):



# Vergleich Beschichtungsverfahren als Basis für MMCs:

## **PVD:**

### Pro:

Komplexe Legierungen  
Möglichkeiten der  
Morphologieeinstellung

### Contra:

Aufwendige Prozesstechnik  
Geringere Schichtraten  
Geringe Targetausbeute

## **Galvanik:**

### Pro:

Hohe Schichtrate, Materialausbeute  
Raffinationseffekt  
Weitere Möglichkeiten der  
Kostenreduktion

### Contra:

Weitere Entwicklungsarbeit  
Begrenzt auf Reintitan  
Einfache Legierungen

➔ Neues Werkstoffkonzept (Vortrag Dr. Hausmann)

# Zusammenfassung

- Möglichkeiten der Kostenreduktion
  - Ein Vergleich mit PVD (→ sinnvoll mit neuem Werkstoffkonzept)
- Vor- / Nachteile möglicher Elektrolytsysteme
  - Positiver Einfluss der Fluoridionen (vgl. Literatur) auf Schichtwachstum nicht erkennbar (→ Verwendung Chloride)
- Elektrolytische Titanabscheidung:
  - Untersuchung der Phasen des Abscheideprozesses
    - Prinzipielle „Machbarkeit“ demonstriert
  - Wachstumsfehler und deren Auswirkungen
    - Mikroskopische (→ Verunreinigungen an den Korngrenzen)
    - Makroskopische (z.B.: Folien → Stromausbeute)
      - Entwicklungsbedarf aufgezeigt



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Wir danken der Helmholtz-Gemeinschaft für die finanzielle Unterstützung

