

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5145083号  
(P5145083)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl. F I  
**C 2 5 F 3/26 (2006.01)** C 2 5 F 3/26  
**B 2 3 H 5/08 (2006.01)** B 2 3 H 5/08

請求項の数 11 外国語出願 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2008-57258 (P2008-57258)	(73) 特許権者	507313294
(22) 出願日	平成20年3月7日(2008.3.7)		ポリグラット ゲーエムペーハー
(65) 公開番号	特開2008-223139 (P2008-223139A)		ドイツ国、81829 ミュンヘン、パレンティン-リンホフ-ストラッセ 19
(43) 公開日	平成20年9月25日(2008.9.25)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成23年2月4日(2011.2.4)		弁理士 好宮 幹夫
(31) 優先権主張番号	102007011632.4	(72) 発明者	ボーメ, オラフ
(32) 優先日	平成19年3月9日(2007.3.9)		ドイツ国、85435 エルディング、リークニッツァー-ストラッセ 35
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	ピイスリンガー-シェベイガー, シェグフライド
			ドイツ国、85591 バテルステテン、キビツウェグ 5
		審査官	瀧口 博史
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタンの電解研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン又はチタン含有合金の表面を電解研磨および/又は電気化学的にデバリングする方法において、使用される電解液がメタンスルホン酸と、一種以上のアルカンジホスホン酸を含み、該一種以上のアルカンジホスホン酸は選択的にヒドロキシ基および/又はアミノ基で置換されていてもよいことを特徴とする電解研磨および/又は電気化学的デバリングの方法。

【請求項 2】

前記電解液に含まれるメタンスルホン酸の濃度は、前記電解液の全体量に基づいて少なくとも95wt.%とすることを特徴とする請求項1に記載の電解研磨および/又は電気化学的デバリングの方法。

【請求項 3】

前記一種以上のアルカンジホスホン酸が1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸を含むことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の電解研磨および/又は電気化学的デバリングの方法。

【請求項 4】

前記一種以上のアルカンジホスホン酸の濃度は、1~50g/kg電解液とすることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の電解研磨および/又は電気化学的デバリングの方法。

【請求項 5】

前記一種以上のアルカンジホスホン酸の濃度は、5 ~ 20 g / kg 電解液とすることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の電解研磨および / 又は電気化学的デバリングの方法。

【請求項 6】

前記電解液が、実質的にメタンスルホン酸、一種以上のアルカンジスルホン酸からなることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の電解研磨および / 又は電気化学的デバリングの方法。

【請求項 7】

20 ~ 70 の温度で行うことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の電解研磨および / 又は電気化学的デバリングの方法。

10

【請求項 8】

2 ~ 50 A / dm<sup>2</sup> の陽極電流密度で行うことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の電解研磨および / 又は電気化学的デバリングの方法。

【請求項 9】

5 ~ 30 A / dm<sup>2</sup> の陽極電流密度で行うことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の電解研磨および / 又は電気化学的デバリングの方法。

【請求項 10】

前記チタン含有合金は、チタンを少なくとも 50 mol . % の比率で含むことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の電解研磨および / 又は電気化学的デバリングの方法。

20

【請求項 11】

前記チタン含有合金はニチノールとすることを特徴とする請求項 10 に記載の電解研磨および / 又は電気化学的デバリングの方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チタン又はチタン含有合金の表面を電気化学的に研磨する方法に関する。この方法は、特に、例えばニッケル - チタン合金、ニチノールのようなチタンを少なくとも約 50 mol . % 含む合金に適している。このため、メタンスルホン酸および一種以上の選択的に置換されたアルカンジホスホン酸を含む電解液が使用される。本発明は、チタンおよび / 又はニチノール等のチタン含有合金の表面を電解研磨するための前記電解液の使用にも関する。

30

【背景技術】

【0002】

電気化学研磨法または電解研磨法は金属表面の光沢化やデバリングと同様に、産業で頻繁に実施される金属ワークおよび金属物の表面を処理する過程である。この処理は、例えば端部や表面からバリを取り除く、平滑化、クリーニング及び光沢化により表面の品質を高めるために、装飾的及び技術的な目的で実施される。さらに、電解研磨は材料の外層の歪みを取り除くことができる。

【0003】

40

処理される前記ワークは、好適な、導電性を有する機械に設置されるか、導電性の材料からなる籠又はドラムの中に設置される。これらの機械は、ワークと共に電解液を含む研磨浴に浸され、陽極に接続され、直流がかけられる。電流および電解液の作用により、金属は材料表面から取り除かれ、そのため平滑化され、表面がデバリングされる。その後ワークは電解浴から取り出され、リンスされる。

【0004】

下記の混合液は、従来より、チタンおよびチタン合金の処理に使用されているものである。

- 1 . 過塩素酸および無水酢酸
- 2 . フッ化水素酸、硫酸、酢酸

50

3. フッ化水素酸、硫酸、無水酢酸
4. 硫酸、フッ化水素酸、リン酸およびエチレングリコール
5. 硫酸、二フッ化アンモニウムおよびヒドロキシカルボン酸

これらの例は特許文献 1 および特許文献 2 に例として記載されている。

【0005】

これら全ての電解液は、純チタンおよびチタン合金から選択されたものの表面において、実に十分な電解研磨の結果を得ることができる。しかし、これらの電解液が、約 50 mol.% Ni、約 50 mol.% Ti からなり、よく形状記憶合金と呼ばれるニッケル-チタニウム合金、ニチノールの電解研磨において、満足のいく質を生み出すことができるのはほんの一部にすぎない。

10

【0006】

さらに、これら全ての電解液には、これらの使用に相当な技術や健康面へのリスクが含まれるというデメリットがある。例えば、1 番の電解混合液は、正しく扱われないと爆発の危険性がある。これに対して他の電解液は、特にフッ化物を含むことから、重大な健康面へのリスクを伴う。

【0007】

これらの電解液の使用、これらの電解液が使用された工程は、ある工業的な事情を鑑みると、高価な装置や、工程のパラメータを維持するための対策、労働者や環境を保護するための対策が要求される。一般的に、これらの電解研磨工程の実施には、付加的に高価な冷却システムが要求される。したがって、一般的にとても低い作業温度が維持され、フッ化物を含む電解液を使用する場合、電解研磨工場は囲い込まれ、空気清浄機を消耗する。

20

【0008】

特許文献 3 には、チタンおよびチタン合金（チタンの程度 1 ~ 10）を電解研磨する装置及び方法が記載されており、硫酸とアルコールからなる電解液を使用している。健康面のリスクから離れると、メタノールと、高い毒性を持ち、発がん性であるジメチル硫酸塩との結合体を前記工程で使用するのはどうやら好ましいが、この方法はさらに、この電解液は高い引火性であるため、電解液の温度を 15 以下にするための高価な冷却手段が必要となり、それと共に自動消火手段も必要となるというデメリットを持つ。

【0009】

引用文献 4 には、チタン合金またはニチノール等のニッケル-チタン合金からなる物体の電解研磨のための方法およびホルダーが記載されており、ここでは電解液はホルムアミドとスルファミン酸を含んでいる。

30

【0010】

従って、人および環境を深刻な汚染や危険にさらすことなく、高価な冷却装置や安全対策を用いずに、チタンおよびニチノールのようなチタン含有合金を効率的に高品質に平滑化かつデバリングできる電解研磨法が強く求められていた。

【0011】

【特許文献 1】国際公開 WO 01 / 00906 A 1

【特許文献 2】独国特許 10320909 A 1

【特許文献 3】欧州特許 1354986 A 2

【特許文献 4】独国特許 10037377 A 1

40

【発明の開示】

【0012】

本発明は、前述したようなデメリットを持たない、チタン又はチタン含有合金の表面の電気化学的な平滑化および / 又はデバリングするための電解研磨方法に関する。これらの方法はメタスルホン酸および一種以上のアルカンジホスホン酸を含む電解液の使用に基づく。また、前記一種以上のアルカンジホスホン酸は選択的に 1 つ以上のヒドロキシ基および / 又はアミノ基で置換され得る。

【0013】

本発明の方法における好ましい実施態様においては、前記電解液中のメタスルホン酸

50

の濃度は電解液全体に対し、少なくとも95wt.%とする。そのため、概して、メタンスルホン酸は少なくとも含有量98wt.%、例えば含有量99wt.%以上のメタンスルホン酸が使われ、そこに一種以上のアルカンジスルホン酸が1種又は複数の純粋物質として添加される。

**【0014】**

ここに記載される本発明における方法で使用されるアルカンジホスホン酸として特に好ましいものは、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(HEDP、エチドロホン酸とも呼ばれる)である。そのため、濃縮されたメタンスルホン酸中の、HEDP単独又は他のアルカンジホスホン酸と組み合わせは、前述したように、ここで述べる本発明の方法において電解液として用いることができる。

10

**【0015】**

電解液中の一種以上のアルカンジホスホン酸の濃度は1~50g/kg電解液、例えば3~25g/kg電解液が好ましい。該一種以上のアルカンジホスホン酸は5~20g/kg電解液で使用されることが特に好ましい。

**【0016】**

本発明のある実施態様においては、前記電解液は実質的にメタンスルホン酸と一種以上のアルカンジホスホン酸からなる。

**【0017】**

これは、他の物質は添加されず、そのような他の物質は、例えばメタンスルホン酸又はアルカンジホスホン酸の汚染や、電解研磨過程の実施中における汚染(例えば裸イオン)を経て、例えば3wt.%以下というほんの少量のみ存在することを意味している。このため、本発明における方法で使用される電解液は例えあったとしてもごくわずかの水しか含まないことが好ましい。従って、電解液における水の含有量は、該電解液の全体量に対し、多くても2wt.%が好ましく、1wt.%よりもさらに少ないことがより好ましい。

20

**【0018】**

本発明に係る方法を実施する際、電解研磨は20~70の範囲の温度において実施されることが好ましい。例えば室温から60の間、特に25~50の温度が好ましい。ワークが電解研磨される陽極電流密度は幅広い範囲から選択することができる。好ましくは2~50A/dm<sup>2</sup>の範囲であり、特に5~30A/dm<sup>2</sup>の間が好ましい。供給される電圧は10~35Vの範囲とすることができる。

30

**【0019】**

前記電解研磨方法の継続時間は、もちろん研磨されるワークの粗さと所望の平滑度又はデバリングによって決まるものである。前記電解研磨方法の最適実施時間は、大きな出費を伴うことなく、当業者が通常の実験における、電流密度、温度、電解液、用いられる電解研磨装置の相関関係によって決定できる。

**【0020】**

電解研磨後、研磨されたワークは研磨浴から取り出され、水、好ましくは脱イオン水でリンスされる。電解液をワークからすぐに取り除くことは決めてとはならない。ここに記載される電解液は処理された表面を侵すことはなく、工程を容易にし、使用される装置に付加的な要求を課すこともない。

40

**【0021】**

ここに記載される電解液は、純チタンおよび複数のチタン含有合金の両方に使用することができる。これらのチタン含有合金は、特にチタンを少なくとも50mol.%の比率で含有することができる。チタンを約50mol.%の比率で含む、この種の重要な合金は、ニッケル-チタン合金ニチノールであり、形状記憶合金とも呼ばれる。ここに記載される電解液を用いたテストにおいて、特に、ニチノールからなるワークは本発明における方法で効率的に電解研磨でき、良好な結果が得られることが判った。

**【0022】**

従来使用されていた電解液と比較すると、これらの電解液の使用は、技術的に要求され

50

る装置を必要としない。それどころか通常の電解研磨工場で、例えば特殊鋼の処理に使用することができる。特に、本発明において使用される電解液は、可燃性ではなく、とりわけ腐食性でもなく、扱いやすいものである。通常の操作において、電解研磨工場で作業する人又は工場の周辺で働いている人への高いリスク、又は環境への高いリスクが伴うこともない。特に、ここに記載される電解液は、有毒なガス又は蒸気を発生することもない。

【0023】

ここに記載される方法および電解液は、チタン含有表面の処理に、より容易に使用できるだけでなく、より優れてはいなくても、少なくとも従来技術に記載された方法と同程度の、表面の平滑化又はデパリングを実現することができる。

【0024】

本発明を、下記実施例でより詳細に説明する。該実施例は、本発明の電解研磨方法のあり得る実施態様の例を示すに過ぎず、本発明の条件の限定を意味するものではない。

【実施例】

【0025】

実施例1：チタン合金 TiAlV4

寸法が50×50×1.0mmであり、研磨された表面で、Ra=0.8μmの粗さのプレートを、990gの100%メタンスルホン酸と10gの1-ヒドロキシエチル-1,1-ジホスホン酸からなる電解液で電解研磨した。

【0026】

操作の変動要素は以下のものであった。

温度：30

電流密度：20A/dm<sup>2</sup>

研磨時間：7分

【0027】

リンス前にプレートを脱脂し、水でリンスして乾燥させた。電解研磨後、プレートは電解液から取り出され、5分放置された後、脱イオン水でリンスされた。その表面は光沢を持ち、エッチアタックもなく、粗さはRa=0.3μmであった。その端部は平滑であり、ばりもなかった。

【0028】

実施例2：ニチノール

0.8mmの長さのニチノールワイヤーを、実施例1と同様の電解液で電解研磨した。

【0029】

操作の変動要素は以下のものであった。

温度：25

電流密度：10A/dm<sup>2</sup>

研磨時間：4分

【0030】

ワイヤに実施例1と同様に前処理および後処理を施した。

結果は光沢を持ち、平滑な表面であり、構造上のエッチアタックもなかった。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2006-526071(JP,A)  
特開昭63-004100(JP,A)  
国際公開第2007/017156(WO,A1)  
特開平04-072100(JP,A)  
特表平10-510877(JP,A)  
特表平06-504213(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C25F 3/00