



(11)

EP 1 911 862 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.03.2017 Patentblatt 2017/09

(51) Int Cl.:
C25F 3/26 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07018328.0**

(22) Anmeldetag: **18.09.2007**

(54) Elektropolierverfahren für Niob und Tantal

Electropolishing method for niobium and tantalum

Procédé d'électropolissage pour niobium et tantale

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **09.10.2006 DE 102006047713**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.04.2008 Patentblatt 2008/16

(73) Patentinhaber: **POLIGRAT GMBH
81829 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Piesslinger-Schweiger, Siegfried
85591 Vaterstetten (DE)**

• **Böhme, Olaf
85435 Erding (DE)**

(74) Vertreter: **Wibbelmann, Jobst
Wuesthoff & Wuesthoff
Patentanwälte PartG mbB
Schweigerstrasse 2
81541 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A1-01/71068 DE-A1- 10 320 909
US-A- 5 632 966 US-A1- 2004 178 081
US-B1- 6 352 636**

EP 1 911 862 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrochemischen Polieren von Oberflächen von Metallen und Metalllegierungen, insbesondere von solchen Metallen und Metalllegierungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Niob, Nioblegierungen, Tantal und Tantallegierungen. Außerdem umfasst die vorliegende Erfindung einen Elektrolyten zum Elektropolieren von Oberflächen dieser Metalle und Metalllegierungen. Dieser Elektrolyt enthält Methansulfonsäure und Ammoniumbifluorid, NH_4HF_2 .

Hintergrund der Erfindung

[0002] Das Verfahren des elektrochemischen Polierens oder Elektropolierens dient dazu, Metalloberflächen von hoher Reinheit zu erzeugen, die Metalloberflächen zu glätten und zu entgraten. Ein Glätten im Mikrobereich bewirkt, dass die so behandelten Oberflächen hochglänzend sind. Außerdem können durch das Elektropolieren Spannungen in den äußeren Werkstoffschichten abgetragen werden. Im Stand der Technik ist eine Vielzahl unterschiedlicher Elektropolierverfahren bekannt, die zur Bearbeitung verschiedener Metalle und Metalllegierungen verwendet werden können. In der Regel basieren diese Verfahren auf der Verwendung von Elektrolyten, die eine konzentrierte Mineralsäure oder ein Gemisch konzentrierter Mineralsäuren enthalten, denen oftmals Zusätze beigemischt werden, um die Wirkung der Elektrolyte weiter zu verbessern, und so glattere und glänzendere Metalloberflächen zu erhalten.

[0003] Gerade auch kerntechnische Forschungsanlagen stellen hohe Anforderungen an Metalloberflächen hinsichtlich ihrer Reinheit und geringer Ausgasungsraten unter Vakuum, damit die in den Anlagen stattfindenden Prozesse und Messungen so kontrolliert wie möglich durchgeführt werden können. Um diesen Anforderung zu genügen, müssen die Metalloberflächen von Werkstücken, die in solchen und ähnlichen Einsatzbereichen verwendet werden sollen, in der Regel hochwertig elektropoliert sein.

[0004] Für die meisten der in diesen Bereichen verwendeten Metalle und Metalllegierungen, wie Edelstähle, Titan und Aluminium, sind industriell erprobte und in ihrer Anwendung sichere Elektropolierverfahren verfügbar. Niob (häufig auch als Niobium bezeichnet) hingegen, ist mit den bisher bekannten Elektropolierverfahren bei vertretbaren Belastungen für die Umwelt nicht mit befriedigendem Ergebnis zu bearbeiten.

[0005] Daneben finden Niob und Tantal aufgrund ihrer hohen Temperaturbeständigkeit sowohl als Reinmetalle als auch als Bestandteile von Legierungen miteinander und/oder mit anderen Metallen bei der Herstellung von Werkstücken, beispielsweise von Gasturbinen oder im Triebwerksbau, Verwendung.

[0006] Gemäß dem gegenwärtigen Stand der Technik wird zum Elektropolieren von Niob ein Verfahren einge-

setzt, das einen Elektrolyten verwendet, der aus einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Flusssäure im Verhältnis von etwa 90:10 besteht. Dieser Elektrolyt setzt im Zuge des Elektropolierprozesses allerdings große Mengen an gasförmigem Fluorwasserstoff frei, der toxisch und korrosiv ist. Um die Gefährdung für Mensch und Umwelt gering zu halten, kann dieses Verfahren daher nur unter strengsten und höchst aufwändigen Sicherheitsmaßnahmen durchgeführt werden. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass dieser Elektrolyt die Nioboberfläche auch chemisch angreift, insbesondere auch bei unterbrochenem Stromfluss. Dabei werden nennenswerte Mengen an Wasserstoff freigesetzt, die teilweise auch in die Metalloberfläche eindiffundieren und anschließend unter hohem Aufwand durch Ausheizen unter Vakuum wieder entfernt werden müssen. Um den chemischen Angriff des Elektrolyten auf die elektropolierte Oberfläche möglichst gering zu halten, müssen die bearbeiteten Werkstücke daher nach dem Abschalten des Stroms meist sehr schnell, d.h. innerhalb weniger Sekunden aus dem Bad genommen und vollständig gespült werden. Dieses rasche Spülen erfordert häufig spezielle Anlagen und ist somit ebenfalls mit hohen Kosten verbunden. Daher stößt das Verfahren insbesondere bei der Bearbeitung größerer Bauteile schnell an seine Grenzen und findet nur eingeschränkt Anwendung.

[0007] Die Patentanmeldung WO 01/71068 A1 offenbart elektrolytische Polierverfahren, wobei unter anderem Tantal und Niob mit einem Elektrolyten aus Methansulfonsäure und Methanol elektropoliert werden. Während dieses Elektropolierverfahren für Tantal offenbar gute Ergebnisse zeigt, gibt es keinerlei Angaben über die Qualität des Elektropolierverfahrens bei der Bearbeitung von Nioboberflächen.

[0008] Die japanische Patentanmeldung JP 60092500 A2 verwendet ein Gemisch aus Schwefelsäure und Fluorsulfonsäure (Fluorschwefelsäure). Dabei werden zwar keine giftigen Flusssäuregase freigesetzt, die Verwendung von Fluorsulfonsäure ist jedoch aufgrund der hohen Reaktivität äußerst komplex und aufwändig, um einen Kontakt zwischen Fluorsulfonsäure und Luft weitgehend zu vermeiden, da auch hierbei giftige Dämpfe entstehen können.

[0009] Es besteht daher ein erheblicher Bedarf an einem Elektropolierverfahren, mit dem auch Niob-haltige Oberflächen effizient und mit hoher Qualität geglättet und entgratet werden können, ohne dass dabei größere Belastungen bzw. Gefährdungen für Mensch und Umwelt auftreten.

Kurze Beschreibung der Figur

[0010] Figur 1 zeigt die Abnahme der Rauheitswerte R_a und R_z beim Elektropolieren eines Blechs aus reinem Niob gemäß dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung (vgl. Beispiel 1).

Beschreibung der Erfindung

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Elektropolieren von Oberflächen von Metallen und Metalllegierungen, das sich insbesondere für die Bearbeitung von Oberflächen aus Niob, Nioblegierungen, Tantal und Tantallegierungen eignet. Unter Niob- und Tantallegierungen werden dabei sowohl Festphasengemische und -verbindungen von Niob und Tantal miteinander als auch von einem oder beiden Metallen mit anderen Elementen verstanden, die einen metallischen Charakter aufweisen oder auch intermetallische Verbindungen bilden. Die Anwendung dieses Verfahrens ist weitgehend gefahrlos für Mensch und Umwelt. Bei diesem Elektropolierverfahren wird ein Elektrolyt verwendet, der keine Schwefelsäure, über 80 Gew.% Methansulfonsäure, und Ammoniumbifluorid (Ammoniumhydrogendifluorid, $\text{NH}_4^+\text{HF}_2^-$) enthält. Dieser Elektrolyt ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0012] Vorzugsweise beträgt dabei die Konzentration der im Elektrolyten eingesetzten Methansulfonsäure mindestens 90%.

[0013] Diese Angabe bezieht sich - wie alle anderen in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Werte, soweit nichts Gegenteiliges angegeben ist - auf das Gewicht der jeweiligen Substanzen und Lösungen.

[0014] In einer Ausführungsform liegt die Konzentration an Ammoniumhydrogendifluorid im Elektrolyten zwischen 5 und 100 g/l, vorzugsweise zwischen 20 und 70 g/l. Wenn es sich bei der Metalloberfläche um eine Oberfläche aus Niob oder einer Nioblegierung handelt, wird besonders bevorzugt, dass die Konzentration an Ammoniumhydrogendifluorid im Elektrolyten bei ca. 40 g/l liegt. Besteht die Metalloberfläche überwiegend oder ausschließlich aus Tantal oder einer Tantallegierung, lassen sich die besten Ergebnisse bei einer Konzentration an Ammoniumhydrogendifluorid von etwa 60 g/l im Elektrolyten erhalten.

[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Elektrolyt neben der Methansulfonsäure keine weiteren Säuren. Insbesondere enthält der Elektrolyt hier keine merklichen Bestandteile von Phosphorsäure, Salpetersäure und freier Flusssäure. So kann ein Elektrolyt gemäß der vorliegenden Erfindung etwa ein binäres System bilden, das lediglich aus Methansulfonsäure und Ammoniumbifluorid besteht.

[0016] Es zeigte sich überraschenderweise, dass es bei der Verwendung eines Elektrolyten gemäß der vorliegenden Erfindung möglich ist, Oberflächen von Metallen und Metalllegierungen, insbesondere auch solchen, die im Wesentlichen aus Niob und/oder Tantal bestehen, zu elektropolieren und auf diese Weise Oberflächen zu erhalten, die eine ausgezeichnete Glätte und Entgratung aufweisen. Dabei überraschte es insbesondere, dass dieser Elektrolyt die Niob-haltigen Oberflächen weder während des Elektropoliervorgangs noch nach dem Abschalten des Stroms chemisch angreift und somit auch kein Wasserstoff freigesetzt wird, der in die Metallober-

fläche eindiffundieren könnte. Somit gestattet das hier vorgestellte Elektropolierverfahren, dass das Spülen der bearbeiteten Werkstücke nicht innerhalb weniger Sekunden erfolgen muss, sondern in einem Zeitraum erfolgen kann, wie er auch bei den gängigen Elektropolierverfahren für andere Metalle üblich ist. Dies ermöglicht erstmals auch ein problemloses elektrochemisches Polieren von Oberflächen größerer Bauteile bzw. von Bauteilen mit schwierig zu spülenden Oberflächen.

[0017] Besonders hochglänzende und mikroglatte Oberflächen aus Niob, Nioblegierungen, Tantal und Tantallegierungen werden erhalten, wenn das Verfahren bei einer anodischen Stromdichte von 5 bis 25 A/dm² durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen lässt sich kein selektiver Angriff des Elektrolyten an den Korngrenzen des metallischen Gefüges beobachten. Vorzugsweise wird das Verfahren somit etwa bei ca. 10 A/dm² durchgeführt.

[0018] Üblicherweise wird das Verfahren gemäß der Erfindung bei einer Temperatur zwischen 10°C und 50°C durchgeführt. Nach dem Abschalten des Stroms kann der Elektrolyt gefahrlos auch über längere Zeit auf den elektropolierten Oberflächen der Bauteile verbleiben und nachfolgend mit Wasser abgespült werden, ohne dass bei einem der Schritte die Oberflächen angegriffen werden.

[0019] Ein wesentlicher Vorteil bei der Anwendung des hier beschriebenen Verfahrens liegt darin, dass keinerlei besondere Maßnahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt erforderlich sind. Im Gegensatz zu den im Stand der Technik verwendeten Elektrolyten ist die Handhabung eines Elektrolyten, der Methansulfonsäure und Ammoniumbifluorid enthält, ohne weitere Sicherheitsvorkehrungen durchführbar, die über die bei der Handhabung starker konzentrierter Säuren üblichen Schutzmaßnahmen hinausgehen. Insbesondere findet bei einem Elektrolyten gemäß der vorliegenden Erfindung kein Ausgasen von Fluorwasserstoff aus dem Elektrolyten statt. Die Fluoridionen aus dem Ammoniumhydrogendifluorid werden durch das im Zuge des Elektropolierprozesses abgetragene Metall chemisch gebunden.

[0020] Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Diese Beispiele stellen nur mögliche Ausführungsformen des hier beschriebenen Elektropolierverfahrens dar und sollen in keiner Weise eine Beschränkung auf die hier verwendeten Bedingungen implizieren.

Beispiele

Beispiel 1: Elektropolieren von Niob

[0021] Ein Blech aus reinem Niob wurde vor den Elektropolieren alkalisch entfettet, in Wasser gespült und getrocknet. Die verwendeten Elektropolierparameter sind wie folgt:

Werkstoff: Niob rein (Blech von 1,2 mm Dicke)

Elektrolyt: Methansulfonsäure + 30 g/l Ammoniumhydrogendifluorid
 Badtemperatur: 30°C
 Stromdichte: 10 A/dm²
 Polierdauer: 12 Minuten

[0022] Nach dem Elektropolieren wurde das Blech in vollentsalztem Wasser gespült und an Luft getrocknet.

[0023] Ergebnis: hochglänzende Oberfläche; die Rauheitswerte Ra und Rz sind gegenüber dem Ausgangszustand des Wertstoffs um mehr als 60% verringert (vgl. Figur 1).

Beispiel 2: Elektropolieren von Tantal

[0024] Ein Blech aus Tantal wurde vor den Elektropolieren alkalisch entfettet, in Wasser gespült und getrocknet. Die verwendeten Elektropolierparameter sind wie folgt:

Werkstoff: Tantal (Blech von 0,5 mm Dicke)
 Elektrolyt: Methansulfonsäure + 60 g/l Ammoniumhydrogendifluorid
 Badtemperatur: 30°C
 Stromdichte: 13 A/dm²
 Polierdauer: 10 Minuten

[0025] Nach dem Elektropolieren wurde das Blech in vollentsalztem Wasser gespült und an Luft getrocknet.

[0026] Ergebnis: hochglänzende Oberfläche

Patentansprüche

1. Elektrolyt zum Elektropolieren von Oberflächen von Metallen und Metalllegierungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Niob, Nioblegierungen, Tantal und Tantallegierungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt Methansulfonsäure und Ammoniumbifluorid enthält, wobei die Konzentration der eingesetzten Methansulfonsäure über 80 Gew.-% beträgt und der Elektrolyt keine Schwefelsäure enthält.
2. Elektrolyt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Methansulfonsäure im Elektrolyten mindestens 90 Gew.-% beträgt.
3. Elektrolyt gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Ammoniumbifluorid im Elektrolyten zwischen 5 und 100 g/l liegt.
4. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Ammoniumbifluorid im Elektrolyten zwischen 20 und 70 g/l liegt.

5. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Ammoniumbifluorid im Elektrolyten bei etwa 40 g/l liegt, wenn die Oberfläche aus Niob oder einer Nioblegierung besteht.
6. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Ammoniumbifluorid im Elektrolyten bei etwa 60 g/l liegt, wenn die Oberfläche aus Tantal oder einer Tantallegierung besteht.
7. Elektrolyt gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt keine weiteren Säuren enthält.
8. Elektrolyt gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt aus Methansulfonsäure und Ammoniumbifluorid besteht.
9. Verfahren zum Elektropolieren von Oberflächen von Metallen und Metalllegierungen mit einem Elektrolyten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalle und Metalllegierungen im Wesentlichen aus Niob und/oder Tantal bestehen.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer Temperatur zwischen 10°C und 50°C durchgeführt wird.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer anodischen Stromdichte von 5 bis 25 A/dm² durchgeführt wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer anodischen Stromdichte von etwa 10 A/dm² durchgeführt wird.

Claims

1. An electrolyte for the electropolishing of surfaces of metals and metal alloys that are selected from the group comprising niobium, niobium alloys, tantalum and tantalum alloys, **characterized in that** the electrolyte contains methanesulfonic acid and ammonium bifluoride, wherein the concentration of the methanesulfonic acid used is greater than 80 wt.% and the electrolyte contains no sulfuric acid.
2. The electrolyte according to claim 1, **characterized in that** the concentration of methanesulfonic acid in

the electrolyte is at least 90 wt.%.

3. The electrolyte according to claim 1 or 2, **characterized in that** the concentration of ammonium bifluoride in the electrolyte is between 5 and 100 g/l. 5
4. The electrolyte according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the concentration of ammonium bifluoride in the electrolyte is between 20 and 70 g/l. 10
5. The electrolyte according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the concentration of ammonium bifluoride in the electrolyte is about 40 g/l, when the surface comprises niobium or a niobium alloy. 15
6. The electrolyte according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the concentration of ammonium bifluoride in the electrolyte is about 60 g/l, when the surface comprises tantalum or a tantalum alloy. 20
7. The electrolyte according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the electrolyte does not contain any other acids. 25
8. The electrolyte according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the electrolyte consists of methanesulfonic acid and ammonium bifluoride. 30
9. A method of electropolishing of surfaces of metals and metal alloys with an electrolyte as claimed in one of claims 1 to 8. 35
10. The method according to claim 9, **characterized in that** the metals and metal alloys comprise substantially niobium and/or tantalum. 40
11. The method according to claim 9 or 10, **characterized in that** the method is carried out at a temperature between 10°C and 50°C. 45
12. The method according to any one of claims 9 to 11, **characterized in that** the method is carried out at an anodic current density from 5 to 25 A/dm². 50
13. The method according to any one of claims 9 to 11, **characterized in that** the method is carried out at an anodic current density of about 10 A/dm². 55

Revendications

1. Electrolyte pour l'électropolissage de surfaces de métaux et d'alliages métalliques qui sont sélectionnés dans le groupe constitué du niobium, des allia-

ges de niobium, du tantale et des alliages de tantale, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient de l'acide méthylsulfonique et du bifluorure d'ammonium, la concentration de l'acide méthylsulfonique utilisé étant supérieure à 80 % en poids et l'électrolyte ne contenant pas d'acide sulfurique.

2. Electrolyte selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la concentration en acide méthylsulfonique de l'électrolyte est d'au moins 90 % en poids.
3. Electrolyte selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** la concentration en bifluorure d'ammonium de l'électrolyte est comprise entre 5 et 100 g/l.
4. Electrolyte selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la concentration en bifluorure d'ammonium de l'électrolyte est comprise entre 20 et 70 g/l.
5. Electrolyte selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la concentration en bifluorure d'ammonium de l'électrolyte est d'environ 40 g/l lorsque la surface est composée de niobium ou d'un alliage de niobium.
6. Electrolyte selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la concentration en bifluorure d'ammonium de l'électrolyte est d'environ 60 g/l lorsque la surface est composée de tantale ou d'un alliage de tantale.
7. Electrolyte selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte ne contient aucun autre acide.
8. Electrolyte selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte est composé d'acide méthylsulfonique et de bifluorure d'ammonium.
9. Procédé d'électropolissage de surfaces de métaux et d'alliages métalliques avec un électrolyte selon l'une des revendications 1 à 8.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** les métaux et alliages métalliques sont composés essentiellement de niobium et/ou de tantale.
11. Procédé selon la revendication 9 ou la revendication 10, **caractérisé en ce que** le procédé est mis en oeuvre à une température comprise entre 10 °C et 50 °C.
12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce que** le procédé est mis en oeuvre à une densité de courant anodique de 5 à 25 A/dm².

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce que** le procédé est mis en oeuvre à une densité de courant anodique d'environ 10 A/dm².

5

10

15

20

25

30

35

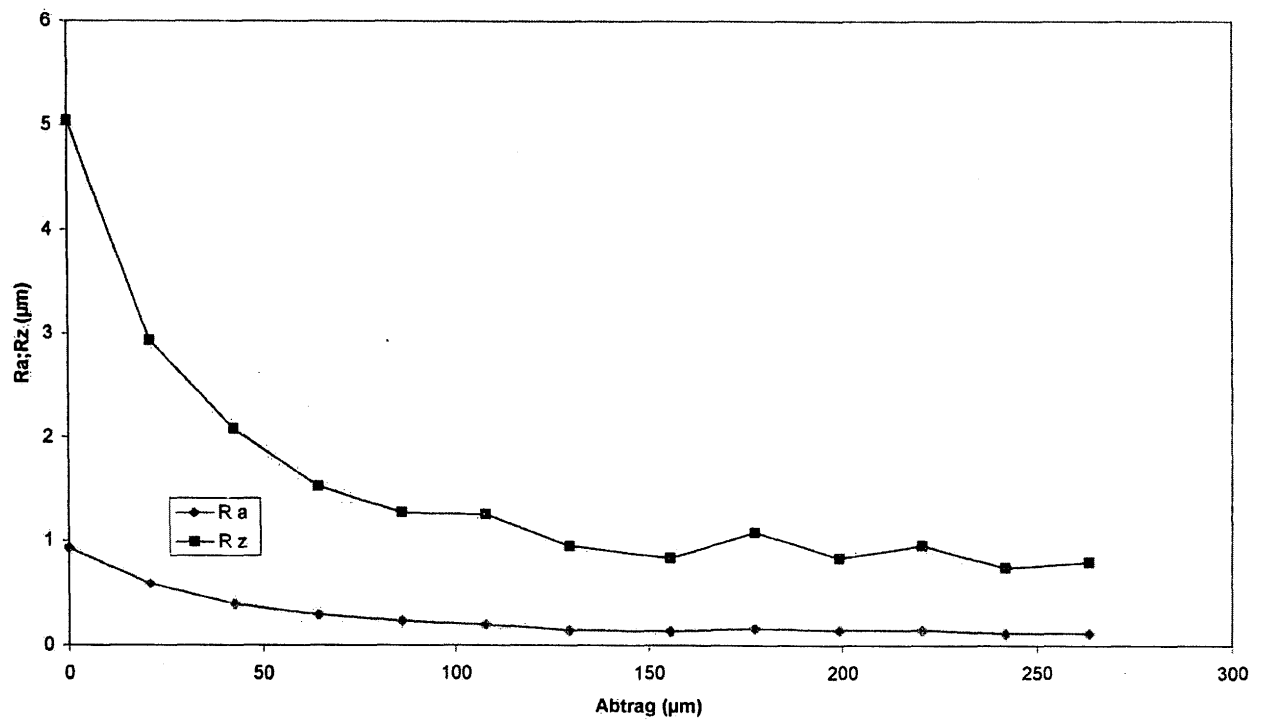
40

45

50

55

Elektropolieren von Niob
10A/dm², 30°C



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0171068 A1 [0007]
- JP 60092500 A [0008]