



(11) **EP 1 970 473 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.09.2008 Patentblatt 2008/38

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

(21) Anmeldenummer: **08003975.3**

(22) Anmeldetag: **04.03.2008**

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

(30) Priorität: **09.03.2007 DE 102007011632**

(71) Anmelder: **POLIGRAT GMBH
81829 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Böhme, Olaf
85435 Erding (DE)**
• **Pießlinger-Schweiger, Siegfried
85591 Vaterstetten (DE)**

(74) Vertreter: **Wibbelmann, Jobst
Wuesthoff & Wuesthoff
Patent- und Rechtsanwälte
Schweigerstrasse 2
81541 München (DE)**

(54) **Elektropolierverfahren für Titan**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrochemischen Polieren von Oberflächen aus Titan oder Titan-haltigen Legierungen, wie etwa Nitinol. Dabei wird ein Elektrolyt verwendet, der Methansulfonsäure und eine oder mehrere Alkandiphosphonsäuren umfasst. Diese Alkandiphosphonsäuren können gege-

benenfalls mit Hydroxy- und/oder Aminogruppen substituiert sein. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines solchen Elektrolyten zum Elektropolieren von Titan bzw. Titan-haltigen Legierungen.

EP 1 970 473 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrochemischen Polieren von Oberflächen aus Titan oder Titan-haltigen Legierungen. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Legierungen, die einen Gehalt an Titan von mindestens etwa 50 Mol-% aufweisen, beispielsweise die Nickel-Titan-Legierung Nitinol. Hierfür wird ein Elektrolyt verwendet, der Methansulfonsäure sowie eine oder mehrere, gegebenenfalls substituierte Alkandiphosphonsäuren umfasst. Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung eines solchen Elektrolyten zum Elektropolieren von Oberflächen aus Titan und/oder Titan-haltigen Legierungen, wie etwa Nitinol.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Das elektrochemische Polieren oder Elektropolieren, wie auch das Glänzen und Entgraten von Metalloberflächen, ist ein häufig in der Technik angewendetes Verfahren, um die Oberflächen von Werkstücken und Gegenständen aus Metall zu behandeln. Eine solche Behandlung dient der Verbesserung der Oberflächenqualität, etwa durch die Entfernung von Graten an Kanten und Flächen, durch Glätten, Reinigen und Glänzen, sowohl für dekorative als auch für technische Zwecke. Weiterhin können durch das Elektropolieren Spannungen in den äußeren Werkstoffschichten abgetragen werden.

[0003] Die zu bearbeitenden Werkstücke werden dabei an geeigneten, elektrisch leitenden Haltevorrichtungen angeordnet, oder auch in Körben oder Trommeln aus elektrisch leitendem Material. Diese mit den Werkstücken versehenen Vorrichtungen werden in ein Polierbad getaucht, das einen Elektrolyten enthält, und anodisch geschaltet, wobei ein Gleichstrom angelegt wird. Durch die Einwirkung des Stroms und des Elektrolyten wird Metall von der Werkstoffoberfläche abgetragen, wodurch die Oberfläche geglättet und entgratet wird. Anschließend wird das Werkstück wieder aus dem Polierbad genommen und abgespült.

[0004] Im bisherigen Stand der Technik werden zur Behandlung von Titan und Titanlegierungen folgende Gemische eingesetzt:

1. Perchlorsäure und Essigsäureanhydrid;
2. Flusssäure, Schwefelsäure und Essigsäure;
3. Flusssäure, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid;
4. Schwefelsäure, Flusssäure, Phosphorsäure und Ethylenglykol;
5. Schwefelsäure, Ammoniumdifluorid und Hydroxycarbonsäuren.

Beispiele hierfür sind etwa in WO 01/00906 A1 und DE 103 20 909 A1 beschrieben.

[0005] All diese Elektrolyte sind zwar in der Lage, befriedigende Elektropolierergebnisse auf Oberflächen aus

reinem Titan und einer Auswahl von Titanlegierungen zu erzielen, sie sind jedoch nur teilweise in der Lage, Nitinol, eine Nickel-Titan-Legierung, die aus etwa 50 Mol-% Ni und etwa 50 Mol-% Ti besteht und häufig auch als "Memory-Legierung" bezeichnet wird, in befriedigender Qualität zu elektropolieren.

[0006] Außerdem haftet all diesen Elektrolyten der Nachteil an, dass ihr Einsatz mit erheblichen technischen und gesundheitlichen Risiken verbunden ist. So besteht etwa bei der Elektrolytmischung gemäß Nr. 1 bei unsachgemäßer Handhabung Explosionsgefahr, während die übrigen Elektrolyte insbesondere durch ihren Gehalt an Fluoriden stark gesundheitsgefährdend sind.

[0007] Die Verwendung dieser Elektrolyte und Verfahren, in denen diese Elektrolyte eingesetzt werden, im industriellen Rahmen erfordert aufwendige und teure Einrichtungen und Vorkehrungen zur Einhaltung von Verfahrensparametern, sowie zum Arbeits- und Umweltschutz. Meist erfordert die Durchführung dieser Elektropolierverfahren zudem ein aufwendiges Kühlsystem, damit die meist sehr niedrigen Arbeitstemperaturen eingehalten werden können und, bei Verwendung von Fluoridhaltigen Elektrolyten, eine Kapselung der Elektropolieranlagen, sowie eine Abluftreinigung.

[0008] In EP 1 354 986 A2 ist eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Elektropolieren von Titan und Titanlegierungen (Titan Grad 1 bis 10) beschrieben, das einen Elektrolyten aus Schwefelsäure und Alkoholen verwendet. Neben der Gesundheitsgefährdung durch die offenbar bevorzugte Verwendung von Methanol und die damit verbundene Entstehung von hochgiftigem und krebserregendem Dimethylsulfat während des Prozesses, besitzt dieses Verfahren den weiteren Nachteil, dass aufgrund der leichten Entflammbarkeit dieses Elektrolyten eine aufwendige Kühlung des Elektrolyten auf Temperaturen unter 15°C erforderlich ist, in Verbindung mit automatischen Löschanlagen zum Feuerschutz.

[0009] Die Patentanmeldung DE 100 37 337 A1 beschreibt ein Verfahren und eine Halterung zum Elektropolieren von Körpern aus Titanlegierungen oder Nickel-Titan-Legierungen wie Nitinol, wobei der Elektrolyt Formamid und Sulfaminsäure umfasst.

[0010] Es besteht daher ein erheblicher Bedarf an einem Elektropolierverfahren, mit dem Titan und Titan-haltige Legierungen wie etwa Nitinol effizient und mit hoher Qualität geglättet und entgratet werden können, ohne dass dabei größere Belastungen bzw. Gefährdungen für Mensch und Umwelt auftreten, und wobei auf kostspielige Kühlanlagen und Sicherheitsvorkehrungen verzichtet werden kann.

Beschreibung der Erfindung

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Elektropolierverfahren zum elektrochemischen Glätten und/oder Entgraten von Oberflächen aus Titan oder Titan-haltigen Legierungen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist. Diese Verfahren basieren auf der

Verwendung eines Elektrolyten, der Methansulfonsäure und eine oder mehrere Alkandiphosphonsäuren umfasst, wobei die eine oder mehreren Alkandiphosphonsäuren gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxy- und/oder Aminogruppen substituiert sein können.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens dieser Erfindung beträgt die Konzentration an Methansulfonsäure im Elektrolyten mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten. In der Regel wird daher konzentrierte Methansulfonsäure mit einem Gehalt von mindestens 98 Gew.-%, beispielsweise Methansulfonsäure mit einem Gehalt von mehr als 99 Gew.-%, eingesetzt, der die eine oder die mehreren Alkandiphosphonsäuren als Reinstoff(e) zugegeben werden.

[0013] Eine besonders geeignete Alkandiphosphonsäure zur Verwendung in den hier beschriebenen Verfahren ist 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP, auch als Etidronsäure bezeichnet). So kann als Elektrolyt, der in dem hier beschriebenen Verfahren verwendet wird, HEDP alleine oder in Kombination mit anderen Alkandiphosphonsäuren in konzentrierter Methansulfonsäure, wie zuvor definiert, eingesetzt werden.

[0014] Die Konzentration der einen oder mehreren Alkandiphosphonsäuren im Elektrolyten beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 50 g/kg Elektrolyt, beispielsweise zwischen 3 und 25 g/kg Elektrolyt. Insbesondere wird bevorzugt, dass die eine oder mehreren Alkandiphosphonsäuren zwischen 5 und 20 g/kg Elektrolyt eingesetzt werden.

[0015] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht der Elektrolyt im Wesentlichen aus Methansulfonsäure und einer oder mehreren Alkandiphosphonsäuren. Dies bedeutet, dass keine sonstigen Substanzen zugegeben werden und solche sonstigen Substanzen nur in geringen Mengen, beispielsweise von weniger als 3 Gew.-%, vorliegen, etwa durch Verunreinigungen der Methansulfonsäure bzw. der Alkandiphosphonsäuren, oder aufgrund des Betriebs im Zuge des Elektropolierens (beispielsweise abgetragene Ionen). So wird auch bevorzugt, dass der Elektrolyt, der gemäß dem vorliegenden Verfahren eingesetzt wird, kein oder nur geringe Mengen an Wasser enthält. Der Wassergehalt des Elektrolyten liegt daher vorzugsweise bei höchstens 2 Gew.-%, noch besser unterhalb von 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.

[0016] Bei der Durchführung eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt das Elektropolieren vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 70°C, beispielsweise zwischen Raumtemperatur und 60°C, und insbesondere bei einer Temperatur zwischen 25°C und 50°C. Die anodische Stromdichte, bei der die Werkstücke elektropoliert werden, können aus einem weiten Bereich gewählt werden. Dieser liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 50 A/dm², insbesondere zwischen 5 und 30 A/dm². Die angelegte Spannung kann dabei häufig im Bereich von 10 bis 35 V liegen.

[0017] Die Dauer des Elektropoliervorgangs richtet

sich natürlich nach der jeweiligen Rauheit des zu bearbeitenden Werkstücks und der gewünschten Glättung bzw. Entgratung. Die optimale Einwirkzeit kann der Durchschnittsfachmann im Rahmen von Routineexperimenten in Abhängigkeit von der eingesetzten Stromdichte, der Temperatur, dem Elektrolyten und der eingesetzten Vorrichtung ohne besonderen Aufwand ermitteln. In der Regel genügt eine Behandlung des Werkstücks für wenige Minuten.

[0018] Im Anschluss an den Elektropoliervorgang wird das bearbeitete Werkstück aus dem Elektropolierbad entnommen und mit Wasser, vorzugsweise entionisiertem Wasser gespült. Dabei ist es nicht entscheidend, dass das Werkstück sofort vom Elektrolyten befreit wird. Der hier beschriebene Elektrolyt greift die bearbeitete Oberfläche nicht an, was die Bearbeitung erleichtert und keine weiteren Anforderungen an die eingesetzten Apparaturen stellt.

[0019] Dieser hier beschriebene Elektrolyt kann sowohl für Reintitan als auch für Titan-haltige Legierungen verwendet werden. Diese Titan-haltigen Legierungen können insbesondere Titan in einem Anteil von mindestens 50 Mol-% umfassen. Eine wichtige solche Legierung, die Titan in einem Anteil von etwa 50 Mol-% umfasst, ist die Nickel-Titan-Legierung Nitinol, die auch als "Memory-Legierung" bezeichnet wird. Bei Versuchen mit dem hier beschriebenen Elektrolyten stellte sich heraus, dass insbesondere auch Werkstücke aus Nitinol mit einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung effizient und mit gutem Ergebnis elektropoliert werden können. Die Verwendung eines Elektrolyten, der Methansulfonsäure und eine oder mehrere Alkandiphosphonsäuren umfasst, zum Elektropolieren von Oberflächen aus Titan, Titan-haltigen Legierungen und Nickel-Titan-Legierungen, wie etwa Nitinol, ist ebenfalls ein Aspekt der hier beschriebenen Erfindung.

[0020] Diese Elektrolyte erfordern bei ihrer Verwendung - im Gegensatz zu den Elektrolyten, die im bisherigen Stand der Technik verwendet wurden - keine technisch aufwendigen Einrichtungen, sondern können in üblichen industriellen Elektropolieranlagen, wie sie beispielsweise auch zur Behandlung von Edelstahl verwendet werden, eingesetzt werden. Insbesondere ist ein Elektrolyt, wie er gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, nicht brennbar, nicht besonders korrosiv und einfach zu handhaben. Bei einer normalen Handhabung besteht sowohl für die Menschen, die die Elektropolieranlage bedienen bzw. in der Nähe dieser Anlage arbeiten, als auch für die Umwelt keine erhöhte Gefährdung. Insbesondere setzt der hier beschriebene Elektrolyt keine schädlichen Gase oder Dämpfe frei.

[0021] Die hier beschriebenen Verfahren und Elektrolyte sind bei der Behandlung von Titan-haltigen Oberflächen nicht nur einfacher zu bedienen, sondern sie ermöglichen es auch, eine Glättung bzw. Entgratung der Oberflächen zu erzielen, die den Verfahren, wie sie im Stand der Technik beschrieben sind, zumindest ebenbürtig, wenn nicht in vielen Fällen sogar überlegen sind.

[0022] Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Diese Beispiele stellen jedoch nur mögliche Ausführungsformen des hier beschriebenen Elektropolierverfahrens dar und sollen in keiner Weise eine Beschränkung auf die hier verwendeten Bedingungen implizieren.

Beispiele

Beispiel 1: Titanlegierung TiAlV4

[0023] Ein Blech der Abmessung 50 x 50 x 1,0 mm mit geschliffener Oberfläche und einer Rauigkeit von $R_a = 0,8 \mu\text{m}$ wurde in einem Elektrolyten, bestehend aus 990 g Methansulfonsäure 100%-ig und 10 g 1-Hydroxyethyl-1,1-diphosphonsäure elektropoliert.

[0024] Die dabei verwendeten Arbeitsdaten waren wie folgt:

Temperatur: 30°C

Stromdichte: 20 A/dm²

Polierzeit: 7 min

[0025] Das Blech wurde vor der Behandlung entfettet, mit Wasser gespült und getrocknet. Nach dem Elektropolieren wurde das Blech aus dem Elektrolyten genommen und nach einer Wartezeit von 5 min in entionisiertem Wasser gespült und getrocknet. Die Oberflächen waren hochglänzend, ohne Ätzangriff und wiesen eine Rauheit von $R_a = 0,3 \mu\text{m}$ auf. Die Kanten waren glatt und gratfrei.

Beispiel 2: Nitinol

[0026] Ein Draht aus Nitinol mit einem Durchmesser von 0,8 mm wurde in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 1 elektropoliert.

[0027] Die dabei verwendeten Arbeitsdaten waren wie folgt:

Temperatur: 25°C

Stromdichte: 10 A/dm²

Polierzeit: 4 min

[0028] Der Draht wurde gemäß Beispiel 1 vor- und nachbehandelt.

[0029] Das Ergebnis war eine hochglänzende und glatte Oberfläche ohne Ätzangriff auf das Gefüge.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Elektropolieren und/oder elektrochemischen Entgraten von Oberflächen aus Titan oder Titan-haltigen Legierungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dabei verwendete Elektrolyt Methansulfonsäure und eine oder mehrere Alkandiphosphonsäuren umfasst, wobei die eine oder mehreren Alkandiphosphonsäuren gegebenenfalls mit

Hydroxy- und/oder Aminogruppen substituiert sein können.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Methansulfonsäure im Elektrolyten mindestens 95 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.
3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eine oder mehreren Alkandiphosphonsäuren 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure umfassen.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der einen oder mehreren Alkandiphosphonsäuren zwischen 1 und 50 g/kg Elektrolyt liegt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der einen oder mehreren Alkandiphosphonsäuren zwischen 5 und 20 g/kg Elektrolyt liegt.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt im Wesentlichen aus Methansulfonsäure und einer oder mehreren Alkandiphosphonsäuren besteht.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es bei einer Temperatur zwischen 20°C und 70°C durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer anodischen Stromdichte von 2-50 A/dm² durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer anodischen Stromstärke von 5-30 A/dm² durchgeführt wird.
10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Titan-haltigen Legierungen Titan in einem Anteil von mindestens etwa 50 Mol-% umfassen.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Titan-haltige Legierung Nitinol ist.
12. Verwendung eines Elektrolyten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Elektropolieren von Oberflächen aus Titan und/oder Titan-haltigen Legierungen.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Titan-haltige Legierung Nitinol ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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 0100906 A1 [0004]
- DE 10320909 A1 [0004]
- EP 1354986 A2 [0008]
- DE 10037337 A1 [0009]