

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/100283 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004600

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. April 2004 (30.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 20 909.3 9. Mai 2003 (09.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **POLIGRAT-HOLDING GMBH** [DE/DE];
Valentin-Linhof-Strasse 19, 81829 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PIESSLINGER-
SCHWEIGER, Siegfried** [AT/DE]; Kiebitzweg 5, 85591
Vaterstetten (DE). **ABEDIAN, Razmik** [IR/DE]; Auf dem
Kyberg 12, 82041 Oberhaching (DE). **BÖHME, Olaf**
[DE/DE]; Liegnitzer Strasse 35, 85435 Erding (DE).

(74) Anwalt: **WIBBELMANN, Jobst**; WUESTHOFF &
WUESTHOFF, Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/100283 A2

(54) Title: ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICALLY POLISHING METALLIC SURFACES

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYT ZUM ELEKTROCHEMISCHEN POLIEREN VON METALLOBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to electrolytes for electrochemically polishing workpieces consisting of titanium, titanium alloys, niobium, niobium alloys, and tantalum and tantalum alloys, and containing sulphuric acid, ammonium bifluoride and at least one hydroxycarboxylic acid. The invention also relates to a method for electrochemical polishing.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Elektrolyte zum elektrochemischen Polieren von Werkstücken aus Titan, Titanlegierungen, Niob, Nioblegerungen, Tantal und Tantallegierungen, die Schwefelsäure, Ammoniumbifluorid und wenigstens eine Hydroxycarbonsäure enthalten, sowie ein Verfahren zum elektrochemischen Polieren.

Elektrolyt zum elektrochemischen Polieren von Metalloberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft Elektrolyte zum elektrochemischen Polieren von Werkstücken aus Titan, Titanlegierungen, Niob, Nioblegierungen, Tantal und Tantallegierungen, sowie ein Verfahren zum elektrochemischen Polieren.

Das elektrochemische Polieren oder Glänzen von Metalloberflächen wird in der Technik vielfach angewendet, um kleinere oder größere Gegenstände aus Metall zu behandeln. Aufgrund der stark zunehmenden Verwendung von Titan und Titanlegierungen im Bereich von Apparatebau, Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder auch Medizintechnik gewinnt die Oberflächenbearbeitung dieser Werkstoffe durch Elektropolieren zunehmend an Bedeutung. Beim Elektropolieren werden die zu polierenden Gegenstände, die an entsprechenden Tragelementen hängen oder in Körben oder dergleichen angeordnet sind, in den Elektrolyt, d. h. das Polierbad, eingesenkt und nach einer gewissen Polierzeit aus diesem herausgehoben. Nach dem Abfließen der Bad-Flüssigkeit von den polierten Oberflächen werden anschließend die Gegenstände in Spülbäder getaucht, um den Elektrolyt zu entfernen.

Nach dem heutigen Stand der Technik werden zur Behandlung von Titan und Titanlegierungen entweder Elektrolyte aus Gemischen von Perchlorsäure-Essigsäureanhydrid oder Gemische von Flusssäure-Schwefelsäure-Essigsäure bzw. Flusssäure-Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid bzw. Schwefelsäure-Flusssäure-Phosphorsäure-Ethylenglykol (FR 2 795 433) eingesetzt.

Diese Elektrolyte sind zwar in der Lage, befriedigende Elektropolierergebnisse auf Reintitan und einer begrenzten Auswahl von Titanlegierungen zu erzielen, jedoch ist der Elektrolyt gemäß dem Patent FR 2 795 433 nicht geeignet, Titan-Nickellegierungen wie Nitinol, das zunehmende Bedeutung als Memorylegierung gewinnt, mit ausreichender Oberflächenqualität zu elektropolieren. Die Anwendung die-

ser beiden Arten von Elektrolyte weist einige Nachteile auf, die einem großtechnischen Einsatz im Wege stehen:

Elektrolyte aus Gemischen von Perchlorsäure-Essigsäureanhydrid sind zwar seit langem bekannt und liefern gute Elektropolierergebnisse, jedoch sind ihrer Anwendung aufgrund der damit verbundenen hohen Explosionsgefahr sehr enge Grenzen gesetzt. Zusätzlich ist der Einsatz von Elektrolyten, die Essigsäure enthalten, mit starker Geruchsbelästigung verbunden, was eine entsprechend aufwendige Luftabsaugung am Arbeitsplatz mit aufwendiger Abluftbehandlung erfordert. Elektrolyte, die wie in dem französischen Patent FR 2795433 beschrieben Flusssäure in erheblichen Konzentrationen enthalten, beinhalten aufgrund der hohen Giftigkeit und Korrosivität der Flusssäure, die während des Elektropolierprozesses in erheblichen Mengen aus dem Elektrolyten gasförmig entweicht, ein signifikantes Sicherheits- und Gesundheitsrisiko. Der Betrieb von Elektropolieranlagen mit der derartigen Elektrolyten erfordert aufwendige Sicherheitsvorkehrungen. Zusätzlich muss der Verlust von Flusssäure über die Abluft regelmäßig ergänzt werden, um den Elektropolierprozess stabil zu halten.

Die Kontaktierung der zu elektropolierenden Werkstücke in den vorgenannten Elektrolyten muss entweder aus artgleichem Werkstoff oder Reintitan bestehen. Der Kontaktwerkstoff wird dabei gleichermaßen angegriffen und muss regelmäßig erneuert werden. Dies stellt im Hinblick auf den Wert dieser Metalle einen erheblichen Kostenfaktor dar und führt zu vorzeitigem Verschleiß der Elektrolyte. Desweiteren ist es dadurch nicht möglich, die Stromverteilung und damit die jeweiligen Abtragsraten den einzelnen Werkstücken und dem Kontaktwerkstoff eindeutig zuzuordnen. Dies stellt bei hohen Anforderungen an die Genauigkeit des Elektropolierverfahrens einen zusätzlichen Unsicherheitsfaktor dar. Während des Elektropolierens müssen darüber hinaus die Werkstücke einzeln stabil, z. B. durch Klemmen, kontaktiert werden, und können nicht lose als Schüttgut in Trommeln oder Körben bearbeitet werden. Dies verursacht bei kleinen Masseteilen wie z. B. Schrauben erhebliche Kosten durch die notwendige manuelle Bestückung der Kontaktgestelle.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Elektrolyten bereitzustellen, der zum Elektropolieren von Titan, Titanlegierungen einschließlich Nickel-Titan-Legierungen (Nitinol), Niob, Nioblegierungen einschließlich Niob-Zirkon-Legierungen sowie Tantal und Tantallegerungen geeignet ist. Zudem soll ein Elektropolierverfahren für solche Metalle bereitgestellt werden, dass einfach und sicher durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Elektrolyten gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 6.

Die erfindungsgemäßen Elektrolyte bestehen aus Gemischen von Schwefelsäure, Ammoniumbifluorid und mindestens einer Hydroxycarbonsäure.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Elektrolyte liegt darin, dass sie weder explosiv noch brennbar sind. Zudem enthalten sie keine Flusssäure im Überschuss, die während des Elektropolierprozesses als Flusssäure gasförmig entweichen könnte und verursachen keine Geruchsbelästigung. Vorteilhafterweise können mit den erfindungsgemäßen Elektrolyten eine breite Palette von Metallen elektropoliert werden. Dazu gehören Titan, Titanlegierungen einschließlich Nickel-Titan-Legierungen, Niob, Nioblegierungen einschließlich Niob-Zirkon-Legierungen sowie Tantal und Tantallegerungen. Insbesondere sind erfindungsgemäße Elektrolyte dazu geeignet, Nitinol, das eine hochfeste Nickel-Titanlegierung mit 55% Ni ist, zu elektropolieren.

Je nach zu elektropolierenden Werkstoffen kann durch Veränderung des Mischungsverhältnisses der drei Komponenten innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche das Elektropolierergebnis optimiert werden.

Als Hydroxycarbonsäuren werden bevorzugt hydroxylierte C₁-C₆-Carbonsäuren eingesetzt. Die Hydroxycarbonsäuren können in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten in einer Konzentration von 10-80 Vol.-%, bevorzugt 20-60 Vol.-%, enthalten sein. Zu den bevorzugten Hydroxycarbonsäuren gehören Glycolsäure und Hydroxypropionsäure.

re. Die Hydroxycarbonsäuren werden bevorzugt als 60-80%-ige Lösungen eingeführt. Es können auch Kombinationen unterschiedlicher Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

Ein Elektrolyt gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Schwefelsäure in einer Konzentration von 90-20 Vol.-%, vorzugsweise 80-40 Vol.-%, enthalten. Bevorzugt wird 96%-ige Schwefelsäure verwendet.

Das Ammoniumbifluorid kann in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten in einer Konzentration von 10-150 g pro Liter, bevorzugt 40-85 g pro Liter, eingesetzt werden.

Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolyten können die entsprechenden Metalle effizient und sauber elektroliert werden.

Teil der Erfindung ist auch ein Verfahren zum elektrochemischen Polieren von Werkstücken aus Titan, Titanlegierungen, Niob, Nioblegierungen, Tantal und Tantallegierungen, bei dem ein erfindungsgemäßer Elektrolyt eingesetzt wird.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die Anwendungsparameter des Verfahrens in einem breiten Bereich variierbar sind, was die Prozessführung erheblich erleichtert. Im Stand der Technik hingegen mussten die Anwendungsparameter in engen Grenzen gehalten werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Polierung von Werkstücken aus Nickel-Titan-Legierungen, wie beispielsweise Nitinol, oder Niob-Zirkon-Legierungen verwendet.

Das Verfahren kann bei einer Temperatur von 0°C bis 40°C, einer elektrischen Gleichspannung von 10 V bis 35 V und einer Stromdichte von 0,5 bis 10 A/dm² durchgeführt werden.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass als Kontaktwerkstoff nicht nur die zu elektropolierenden Werkstoffe eingesetzt werden können, sondern dass auch Aluminium eingesetzt werden kann, das in der Anschaffung billig ist und durch den Elektropolierprozess nicht angegriffen wird. Damit ist es möglich, die Stromdichte den zu elektropolierenden Werkstücken eindeutig zuzuordnen und damit den Abtrag innerhalb engerer Toleranzen zu steuern. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass schüttfähige Massenteile in Trommeln oder Körben aus Aluminium als loses Schüttgut kostengünstig bearbeitet werden können.

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen weiter erläutert.

Beispiel 1

Werkstücke aus Reintitan wurden in einem Elektrolyten bestehend aus

Glycolsäure (70 %ig): 20 Vol.-%
Schwefelsäure (96 %ig): 80 Vol.-%
Ammoniumbifluorid: 75 g/l

elektropoliert mit einer Stromdichte von 1 A/dm² und mit einer Bearbeitungszeit von 20 Minuten. Das Ergebnis zeigte eine hochglänzende Oberfläche mit guter Einebnung der Mikrorauhigkeit.

Beispiel 2

Werkstücke aus TiAl₆V₄, Nitinol und Niob wurden in einem Elektrolyten bestehend aus

- 6 -

Glycolsäure (70 %ig): 60 Vol.-%
Schwefelsäure (96 %ig): 40 Vol.-%
Ammoniumbifluorid: 50 g/l

elektropoliert bei Temperaturen von 20°C bis 30°C und Stromdichten von 1,5 bis 5 A/dm². Nach einer Elektropolierzeit von einheitlich 30 Minuten zeigten alle Werkstoffe hochglänzende Oberflächen und gute Glättung.

9389

Ansprüche

1. Elektrolyt zum elektrochemischen Polieren von Werkstücken aus Titan, Titanlegierungen, Niob, Nioblegierungen, Tantal und Tantallegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass er Schwefelsäure, Ammoniumbifluorid und wenigstens eine Hydroxycarbonsäure enthält.
2. Elektrolyt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroxycarbonsäure Glycolsäure oder Hydroxypropionsäure verwendet wird.
3. Elektrolyt gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er Hydroxycarbonsäuren in einer Konzentration von 10 bis 80 Volumen-%, vorzugsweise 20-60 Volumen-%, enthält.
4. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er Schwefelsäure (96 %ig) in einer Konzentration von 90 bis 20 Volumen-%, vorzugsweise 80-40 Volumen-%, enthält.
5. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er Ammoniumbifluorid in einer Konzentration von 10 bis 150 g pro Liter, vorzugsweise 40-85 g pro Liter, enthält.
6. Verfahren zum elektrochemischen Polieren von Werkstücken aus Titan, Titanlegierungen, Niob, Nioblegierungen, Tantal und Tantallegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Nickel-Titan-Legierung oder eine Niob-Zirkon-Legierung verwendet wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Nickel-Titan-Legierung um Nitinol handelt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Kontaktwerkstoff Aluminium verwendet wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer Temperatur von 0°C bis 40°C, einer elektrischen Gleichspannung von 10 V bis 35 V und einer Stromdichte von 0,5 bis 10 A/dm² durchgeführt wird.