

①



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 249 650  
B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**13.12.89**

⑤

Int. Cl. 4: **C25F 3/20, C25F 3/22, C25F 3/24**

⑥

Anmeldenummer: **86108474.7**

⑦

Anmeldetag: **20.06.86**

⑧

**Elektrolyt zum elektrochemischen Polieren von Metalloberflächen.**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**23.12.87 Patentblatt 87/52**

⑦

Patentinhaber: **POLIGRAT GMBH,**  
**Valentin-Linhof-Strasse 19, D-8000 München 82(DE)**

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**13.12.89 Patentblatt 89/50**

⑦

Erfinder: **Ruhstorfer, Friedrich, Blütenstrasse 22,**  
**D-8046 Garching(DE)**

⑧

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑦

Vertreter: **Wuesthoff, Franz, Dr.-Ing. et al, Patentanwälte**  
**Wuesthoff-v. Pechmann -Behrens-Goetz-v. Hellfeld**  
**Schweigerstrasse 2, D-8000 München 90(DE)**

⑥

Entgegenhaltungen:  
**DD-A- 205 198**  
**GB-A- 1 070 644**  
**US-A- 2 820 750**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 103, Nr. 6, 12.**  
**August 1985, Seite 697, Zusammenfassung Nr. 47409a,**  
**Columbus, Ohio, US; S. LUO et al.: "XPS study of the**  
**composition of viscous liquid film on the**  
**electropolished copper surface", & HUAXUE**  
**XUEBAO 1985, 43(3), 278-81OANAL. CHEM.**  
**INTERFACIAL ELECTROCHEM. 1982, 140(2), 329-46IM.**  
**ACTA 1978, 26(1), L13-L14 000**

**EP 0 249 650 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Das elektrochemische Polieren oder Glänzen von Metalloberflächen wird in der Technik vielfach angewendet, um kleinere oder größere Gegenstände aus Stahl, Edelstahl, Nickellegierungen sowie Aluminium und Aluminiumlegierungen oberflächlich zu behandeln. Die hierbei verwendeten Elektrolyte enthalten in der Regel Phosphor- und Schwefelsäure und gegebenenfalls Chromsäure, wobei die Werkstücke anodisch geschaltet werden. Bei diesem 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.

Für das elektrochemische Polieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen werden nach dem Stand der Technik Elektrolyte auf der Basis Schwefelsäure/Phosphorsäure/Chromsäure eingesetzt. Die Chromsäure soll durch ihre inhibitorische Wirkung ein Anätzen des Aluminiums im stromlosen Zustand verhindern, hat aber zwei Nachteile.

a) Während des elektrochemischen Polierens wird ein gewisser Anteil an Chromsäure zu Chrom-(III)-ionen reduziert, die sich mit der Zeit im Elektrolyten anreichern. Ab etwa 2 Gew.-% Chrom-(III)-ionen wird der Poliervorgang beeinträchtigt.

b) Chrom-(VI)-ionen gelangen mit dem Spülwasser in das Abwasser und erfordern wegen ihrer hohen Giftigkeit eine besondere Stufe in der Abwasseraufbereitung zur Reduzierung zu Chrom-(III)-ionen, die weniger giftig sind.

Daher war man bestrebt, chromsäurefreie Elektrolyte anzuwenden, bei denen jedoch das Problem der raschen Anätzung der polierten Oberflächen im stromlosen Zustand auftritt. Ein soches nachträgliche Anätzen ist aber sehr unerwünscht, weil es zum Mattieren der bereits polierten Oberfläche führt und dadurch sowohl das dekorative Aussehen der glänzenden Oberfläche gestört als auch durch die damit verbundene Aufrauung der Oberfläche deren Widerstandsfähigkeit bei der späteren Anwendung der Gegenstände beeinträchtigt wird. Um dies zu vermeiden, ist schnelles Überheben aus dem Elektrolyten in das Spülbad notwendig. Dies führt wiederum zu einer hohen Elektrolytverschleppung und damit hohem Chemikalienverbrauch mit entsprechender Belastung und Verteuerung der Abwasseraufbereitung.

Zum elektrochemischen Polieren von Stahl, insbesondere Edelstahl, sowie Nickellegierungen werden Elektrolyte enthaltend Schwefelsäure/Phosphorsäure und gegebenenfalls Chromsäure eingesetzt. Der durch das elektrochemische Polieren erzielbare Glanz ist weitgehend abhängig vom Grad der Einebnung, die mit zunehmender Polierdauer verbessert wird. Zufriedenstellende Ergebnisse werden je nach Zusammensetzung des Elek-

trolyten in der Regel bei einer Stromdichte von etwa 25 A/dm<sup>2</sup> in 7 min bzw. von etwa 10 A/dm<sup>2</sup> in ca. 20 min erreicht.

Die DD-A 205 198 beschreibt einen Elektrolyten zum elektrochemischen Polieren von Metallerzeugnissen, der im wesentlichen wasserfrei ist und aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Ethylenglykol unter Zusatz von 1 bis 10% organischen Phosphonsäuren besteht.

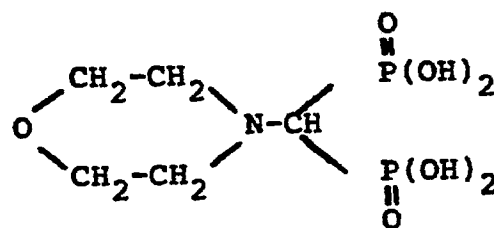
Aufgabe der Erfindung ist es, einen chromsäurefreien Elektrolyten zum elektrochemischen Entgraten und Polieren, also zum elektrolytischen oder elektrochemischen Abtrag von Metall-Unebenheiten von der Oberfläche von Formkörpern aus Aluminium und Aluminiumlegierungen einerseits und Stahl, Edelstahl und Nickellegierungen andererseits bereitzustellen, welcher bei Aluminium und Aluminiumlegierungen einen Schutz gegen das nachträgliche Ätzen und Mattieren der behandelten Oberflächen vor dem Abspülen des Elektrolyten von der frisch polierten Oberfläche bringt und bei Stahl, Edelstahl und Nickellegierungen hohen Glanz ergibt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß nun dadurch gelöst, daß einem chromsäurefreien Elektrolyten, der Schwefel- und Phosphorsäure, jedoch kein Ethylenglykol enthält, Chelatbildner auf der Basis von Phosphonsäuren – vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 100 g/l – zugesetzt sind.

Für den Aluminium-Elektrolyten bevorzugt man 20 bis 30 g/l und für den Elektrolyten für Werkstücke aus Stahl oder Nickellegierungen 10 bis 20 g/l Phosphonsäure, bezogen auf den Säure-Elektrolyten.

Es ist sehr überraschend, daß derartige Phosphonsäurezusätze zu dem Elektrolyten auf die frisch polierte Metallfläche eine Inhibitor-Wirkung haben, durch die das Anätzen von Aluminium-Werkstücken im stromlosen Zustand bei der Überführung aus dem Elektrolyten in die Spülbäder weitestgehend herabgesetzt ist. Man hat daher mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyt die Möglichkeit, die frisch polierten Gegenstände aus dem Elektrolyt herauszuheben, ablaufen zu lassen und dann erst in das erste Spülbad zu tauchen, ohne die Gefahr des Anätzens und des Einschleppens von großen Säuremengen in das Spülbad zu erreichen - führt zu einem geringeren Metallabtrag insgesamt und dadurch zu längerer Arbeitsfähigkeit des Elektrolyten.

Als besonders vorteilhafte Phosphonsäure für den erfindungsgemäßen Zweck erwies sich Morpholinomethandiphosphonsäure der allgemeinen Formel:



Aber auch 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris(methylen)phosphonsäure, Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure und Hydroxymethyldiphosphonsäure sind sehr geeignet.

Beim elektrolytischen Polieren kommt es durch Wasser-Elektrolyse zur Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung. Es ist bekannt, daß diese Gase, besonders in statu nascendi, außerordentlich aggressiv sind. Es ist daher erforderlich, daß alle Zusätze zu dem Elektrolyten eine außerordentlich hohe Stabilität, insbesondere Reduktions- und Oxidations-Stabilität, besitzen. Falls es dennoch zu einer geringfügigen Zersetzung kommen sollte, so sind die Zusätze im Hinblick darauf auszuwählen, daß diese Zersetzungsprodukte nicht toxisch und insbesondere cancerogen sein dürfen. Im Hinblick auf diese Anforderungen, insbesondere der Stabilität gegenüber naszierendem Sauerstoff und Wasserstoff, ist nun gerade die Morpholinomethandiphosphonsäure für den erfindungsgemäßen Elektrolyt besonders geeignet.

Die Wirkung dieser chelatbildenden Phosphonsäuren beim elektrolytischen Polieren oder Entgraten von Metalloberflächen ist deshalb so überraschend, weil Chelatbildner in elektrolytischen Bädern für die Elektroplattierung, d.h. also bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallüberzügen, insbesondere von Gold und anderen Edelmetallen sowie deren Legierungen, auf kathodisch geschalteten Gegenständen verwendet wurden, um besonders fest haftende Überzüge und Metallabscheidungen zu erhalten.

Im allgemeinen arbeitet man für das Polieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen mit einer Stromdichte von 5 bis 15 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 8 bis 10 A/dm<sup>2</sup>, einer Polierzeit von 15 bis 20 min und einer Elektrolyt-Temperatur von etwa 80°C. Für Stahl und Edelstahl soll die Stromdichte 10 bis 15 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 15 A/dm<sup>2</sup>, bei etwa 50°C und für Nickellegierungen 5 bis 30 A/dm<sup>2</sup> bei Temperaturen in der gleichen Größenordnung sein, bei einer Polierzeit von ca. 15 min.

Die an sich gute Beständigkeit von Phosphonsäuren gegenüber sauren Elektrolyten kann bei erschwerten Arbeitsbedingungen, wie sehr hoher Arbeitstemperatur und dadurch erhöhte Aggressivität des Elektrolyten, durch den Zusatz von Stabilisatoren noch verbessert werden. Als derartige Stabilisatoren haben sich Nitrilotriessigsäure, insbesondere deren Natriumsalz, in einer Konzentration von 0,5 bis 2 Gew.-%, insbesondere etwa 1 Gew.-%, und Natriumglukoheptonat in einer Konzentration von 0,5 bis 2 Gew.-%, insbesondere etwa 1 Gew.-%, besonders bewährt.

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen weiter erläutert.

#### Beispiel 1

Zum Polieren von Gegenständen aus Aluminium bzw. einer Aluminiumlegierung wurde ein Elektrolyt enthaltend 900 cm<sup>3</sup>/l Phosphorsäure (85 gew.-%-ig) und 100 cm<sup>3</sup>/l Schwefelsäure (96 gew.-%-ig) mit einem Zusatz von 25 g/l Morpholinomethandi-

phosphonsäure verwendet und bei einer Stromdichte von 9 A/dm<sup>2</sup> und 80°C 10 min poliert. Die Gegenstände wurden dann aus dem Polierbad herausgehoben; der Elektrolyt konnte in Ruhe ablaufen, ohne daß nach 60 s eine Anätzung der Oberfläche festgestellt werden konnte. Anschließend wurden die Gegenstände säurefrei gespült. Durch Erhöhung der Phosphonsäuremenge kann diese Zeit noch verlängert werden.

Wird jedoch ein Elektrolyt ohne dem erfindungsgemäßen Zusatz verwendet, so beginnt das Anätzen bereits nach 3 s.

#### Beispiel 2

Einem Elektrolyt enthaltend 660 cm<sup>3</sup>/l Phosphorsäure (85 gew.-%-ig) und 340 cm<sup>3</sup>/l Schwefelsäure (96 gew.-%-ig) wurden 10 g/l Morpholinomethandiphosphonsäure sowie 1 Gew.-% Nitrilotriessigsäure zugesetzt und darin Gegenstände aus Edelstahl poliert. Man erhielt bei einer Stromdichte von 15 A/dm<sup>2</sup> und 50°C in einer Polierzeit von 6 bis 7 min einwandfreien Glanz.

In einem Elektrolyten ohne dem Phosphonsäurezusatz benötigte man für den gleichen Glanz 10 min.

#### Beispiel 3

Elektrolyt für Nickellegierungen:  
600 cm<sup>3</sup>/l Phosphorsäure (85 gew.-%-ig)  
400 cm<sup>3</sup>/l Schwefelsäure (96 gew.-%-ig)  
30 g/l Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure  
Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>  
Polierzeit 7 min

Wird jedoch ein Elektrolyt ohne dem erfindungsgemäßen Zusatz verwendet, so benötigt man für den gleichen Glanz etwa 10,5 min.

#### Patentansprüche

1. Chromsäurefreier Elektrolyt zum elektrochemischen Polieren von Gegenständen aus Stahl, Edelstahl, Nickellegierungen, Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend Phosphorsäure und Schwefelsäure und mit der Maßgabe, daß der Elektrolyt kein Ethylenglykol enthält, gekennzeichnet durch einen Zusatz an einem Chelatbildner auf der Basis von Phosphonsäuren.

2. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad 1 bis 100 g/l Chelatbildner enthält.

3. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Chelatbildner Morpholinomethandiphosphonsäure ist.

4. Elektrolyt nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich einen Stabilisator für die Phosphonsäure enthält.

5. Elektrolyt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,5 bis 2 Gew.-% Stabilisator enthält.

600 cm<sup>3</sup>/l Phosphorsäure (85 gew.-%-ig)  
400 cm<sup>3</sup>/l Schwefelsäure (96 gew.-%-ig)  
30 g/l Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure

Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>

Polierzeit 7 min

Wird jedoch ein Elektrolyt ohne dem erfindungsgemäßen Zusatz verwendet, so benötigt man für den gleichen Glanz etwa 10,5 min.

6. Elektrolyt nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator Nitrilotriessigsäure oder deren Salz oder Natriumglukoheptonat ist.

## Claims

1. An electrolyte free of chromic acid for electrochemically polishing articles made from steel, stainless steel, nickel alloys, aluminium and aluminium alloys, said electrolyte containing phosphoric acid and sulphuric acid, with a proviso that the electrolyte does not contain ethylene glycol, characterized by addition of a chelating agent on basis of phosphonic acids.

2. Electrolyte according to claim 1, characterized in that the bath contains from 1 to 100 g/l chelating agent.

3. Electrolyte according to claims 1 or 2, characterized in that the chelating agent is morpholinomethanediphosphonic acid.

4. Electrolyte according to claims 1 to 3, characterized in that it additionally contains a stabilizer for the phosphonic acid.

5. Electrolyte according to claim 4, characterized in that it contains 0,5 to 2 percent by weight of stabilizer.

6. Electrolyte according to claim 4 or 5, characterized in that the stabilizer is nitrilotriacetic acid or a salt thereof or sodium glucoheptonate.

## Revendications

1. Electrolyte exempt d'acide chromique pour le polissage électrochimique d'objets en acier, acier spécial, alliages de nickel, aluminium et alliages d'aluminium, contenant de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique et sous réserve qu'il ne contient pas de glycol d'éthylène, caractérisé par un appoint d'un agent chélatant.

2. Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain contient 1 à 100 g/l d'agent chélatant.

3. Electrolyte selon l'une des revendications 1 ou 2, car. en ce que l'agent chélatant est l'acide morpholinométhane diphosphonique.

4. Electrolyte selon les revendications 1 à 3 car. en ce qu'il contient en outre un stabilisant pour l'acide phosphonique.

5. Electrolyte selon la revendication 4, car. en ce qu'il contient 0,5 à 2 pourcent en poids de stabilisant.

6. Electrolyte selon l'une des revendications 4 ou 5, car. en ce que le stabilisant est représenté par l'acide nitrilotriacétique ou un de ses sels ou par le glucoheptonate de sodium.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65