

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 25219

(54) Electrolyte pour le polissage électrochimique de pièces en titane et alliages de titane.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 25 F 3/22.

(22) Date de dépôt..... 10 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 17-4-1981.

(71) Déposant : URALSKY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT TRUBNOI PROMYSHLEN-
NOSTI, résidant en URSS.

(72) Invention de : Vladlen Mikhailovich Shtanko, Pavel Petrovich Karyazin, Sergei Nikolaevich
Sirotkin, Jury Alexandrovich Perimov, Vladimir Fedorovich Udaltsov, Nina Andreevna
Shut et Natalia Nikolaevna Khukhareva.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne l'usinage électrochimique des métaux et a notamment pour objet un électrolyte pour le polissage électrochimique de pièces en titane et alliages de titane.

5 L'invention trouve des applications notamment dans la fabrication des matériels médicaux, pour l'usinage des surfaces de pièces de configuration compliquée, dont elle permet d'élever la classe de précision et l'uniformité des surfaces, par exemple les
10 surfaces des valvules artificielles du coeur fabriquées en titane ou en alliages de titane avec additions d'aluminium, de nickel, de tungstène. En outre, l'invention trouve de nombreuses applications dans les constructions navales et aéronautiques, la construction
15 des appareils et instruments de mesure, la petite mécanique, etc., pour l'usinage de diverses pièces de forme compliquée en titane et alliages de titane.

On connaît toute une série d'électrolytes pour le polissage électrochimique du titane et des alliages
20 de titane, qui sont à base de mélanges d'acides et de sels minéraux. Par exemple, on connaît un électrolyte dont la composition pondérale est la suivante :

	acide nitrique	30 à 52 %,
	acide sulfurique	10 à 75 %,
25	acide fluorhydrique	1 à 30 %,
	acide phosphorique	0 à 25 %,
	eau	0 à 25 %,

Un inconvénient notable de cet électrolyte est son faible pouvoir diffusant, ce qui ne permet pas
30 un enlèvement de métal uniforme sur toutes les parties de la surface de la pièce. Il s'ensuit un polissage irrégulier de la surface et une altération de la forme géométrique de la pièce.

En outre, la présence d'une grande quantité
35 d'acide nitrique dans l'électrolyte provoque une passivation trop profonde de la surface de la pièce. L'usinage des pièces en titane avec cet électrolyte ne

5 donne pas une qualité suffisamment élevée de l'état de surface (∇ 10) et du brillant (62%). La durée du processus est longue ($\tau = 180$ s) pour une densité du courant à l'anode $\rho_a = 80$ A/dm² et une température de l'électrolyte $t = 30^\circ\text{C}$.

On connaît aussi un électrolyte dont la composition pondérale est la suivante :

	acide sulfurique	60 à 65 %,
	acide fluorhydrique	20 à 25 %,
10	glycérine	10 à 20 %.

Cet électrolyte a une basse conductivité électrique, ce qui entraîne des surchauffes importantes de l'électrolyte et de la pièce, une oxydation de la surface à polir avec formation de films irisés sur la pièce au contact de l'air, et une perte de son aspect marchand.

On connaît en outre un électrolyte dont la composition est la suivante :

	acide orthophosphorique	800 g/l,
20	acide sulfurique	90 g/l,
	inhibiteur	5 à 10 g/l,
	phosphate monopotassique (KH_2PO_4)	15 g/l,
25	phosphate disodique (Na_2HPO_4)	15 g/l.

L'absence d'ions activateurs (ions fluor ou ions chlore) dans cet électrolyte explique la dissolution anodique très lente du métal et le lissage nettement insuffisant du microrelief de la surface.

30 On connaît également un électrolyte de composition pondérale suivante :

	acide fluorhydrique	9 %,
	sulfate de magnésium	55 %,
	eau	13 %,
35	acide sulfonique	1,0 %,
	propyl-naphtalène	le solde.

Cet électrolyte a une trop grande viscosité et il opère avec une surchauffe importante, ce qui abaisse son pouvoir diffusant.

5 L'usinage des pièces en titane avec l'électro-
lyte connu de composition pondérale :

acide sulfurique	86 à 93 %,
acide fluorhydrique	1,5 à 4 %,
eau	5,5 à 10%,

10 est pratiquement impossible, car la quantité d'acide
fluorhydrique entrant dans sa composition étant petite,
le courant d'usinage est extrêmement faible et est
principalement déterminé par la dissolution sélective
du métal. Il s'ensuit une dégradation de la surface de
la pièce.

15 Les électrolytes additionnés d'acide perchlorique
fréquemment recommandés, présentent des dangers d'explo-
sion.

20 De la sorte, vu les inconvénients indiqués plus
haut, les électrolytes connus ne permettent pas d'obtenir
par usinage électrochimique une surface lisse, unie.

Le but de l'invention est de supprimer les
inconvénients indiqués.

25 On s'est proposé pour cela de créer un élec-
trolyte qui contiendrait des constituants grâce auxquels
il serait possible d'améliorer l'uniformité et l'état
de la surface des pièces en titane et alliages de titane
soumis au polissage électrochimique.

30 La solution consiste en un électrolyte pour le
polissage électrochimique de pièces en titane et alliages
de titane, constitué par des solutions aqueuses d'acides
sulfurique, nitrique et fluorhydrique, dans lequel,
d'après l'invention, il y a en outre une substance tensio-
active, constituée soit par un mélange de sel sodique
d'acide α -sulfocarboxylique, contenant de 17 à 20 atomes
35 de carbone, et de sel sodique d'acide carboxylique,
contenant de 17 à 20 atomes de carbone, soit par un

alcoylsulfo-uréide, la composition de l'électrolyte étant la suivante (% en poids) :

- acide sulfurique 45 à 70,
- acide nitrique 4 à 20,
- 5 - acide fluorhydrique 20 à 35,
- sel sodique d'acide α -sulfocarboxylique, contenant 17 à 20 atomes de carbone 0,4 à 1,9, avec
- 10 - sel sodique d'acide carboxylique, contenant 17 à 20 atomes de carbone 0,1 à 1,6,
- ou alcoylsulfo-uréide 1 à 2,
- eau 4 à 20.

15 Grâce à l'invention, le pouvoir diffusant de l'électrolyte s'accroît de 20% et, en définitive, l'électrolyte permet d'obtenir une surface de haute qualité et de potentiel électrochimique uniforme de toute la surface. Il se forme sur la surface un film d'oxyde

20 plus parfait, qui accroît dans une proportion de 20 à 30% la résistance à la corrosion de la pièce usinée.

Grâce à l'emploi de l'électrolyte conforme à l'invention pour le polissage électrochimique de la surface des valvules artificielles du coeur, réalisées en

25 titane ou en alliages de titane, ces valvules acquièrent des propriétés physico-chimiques particulières, excluant les thromboses et réduisant la durée de l'adhésion après l'implantation.

L'utilisation de l'électrolyte faisant l'objet

30 de l'invention pour le polissage électrochimique des valvules artificielles du coeur fabriquées en titane a permis d'intensifier notablement l'usinage de finition des pièces et d'abaisser de 30% les dépenses de main-d'oeuvre pour cet usinage.

35 L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques et avantages apparaitront à la

lecture de la description suivante d'un mode de réalisation non limitatif, illustré par des exemples de réalisation concrets et donnés uniquement à titre indicatif.

Les avantages du polissage électrochimique des
5 pièces en titane et alliages de titane dans une solution aqueuse d'acides sulfurique, fluorhydrique et nitrique, mélangés dans les proportions indiquées plus haut, découlent de la connaissance des propriétés caractéristiques de chacun des acides choisis. Ainsi, la présence d'acide
10 fluorhydrique en tant qu'agent activateur, à raison de 20 à 35 parties en poids, assure la dissolution du film passif à la surface de l'anode en titane. L'emploi de l'acide sulfurique, pris à raison de 45 à 70 parties en poids, est dicté par son aptitude à dissoudre uniformé-
15 ment et rapidement le métal de l'anode. L'addition d'une quantité relativement peu élevée (4 à 20 parties en poids) d'acide nitrique, doué de propriétés oxydantes, assure une certaine passivation de la surface du métal à usiner, prévenant la dissolution violente et irrégulière du métal, consistant, comme on le sait, en la
20 formation d'oxyde, suivie de la dissolution de l'oxyde.

Les proportions optimales des constituants de l'électrolyte sont confirmées par l'étude des potentiels stationnaires du titane dans les solutions de concentrations recommandées. Les proportions des constituants
25 permettent de conférer au milieu les meilleures propriétés corrosives.

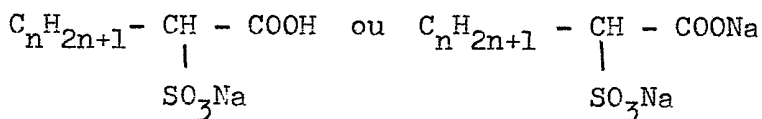
L'addition de substances tensio-actives à l'électrolyte à base d'un mélange d'acides sulfurique, fluorhydrique et nitrique, rend plus favorable le déroulement de l'usinage électrochimique.
30

Comme on le sait, il apparaît toujours à l'interface métal-électrolyte une couche dite double ou bipolaire. D'après la valeur de la capacité de cette
35 couche bipolaire on peut juger de la valeur de la barrière de potentiel s'opposant à la dissolution anodique du métal. Quand le polissage est exécuté dans un élec-

trolyte additionné des substances tensio-actives proposées par les auteurs de la présente invention (c'est-à-dire soit des sels sodiques d'acides α -sulfocarboxyliques en association avec des sels sodiques d'acides carboxyliques, soit un alcoylsulfo-uréide), la couche bipolaire subit une restructuration qui abaisse considérablement sa capacité. Ainsi, l'addition de sel sodique d'acide α -sulfocarboxylique à raison de 0,4 partie en poids, en association avec 0,1 partie en poids de sel sodique d'acide carboxylique, abaisse la capacité de la couche bipolaire de $46 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à $8-12 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Il se produit en l'occurrence un phénomène de synergie. Il se forme à la surface du matériau à polir un film visqueux à structure parfaite, qui assure un enlèvement uniforme du métal et prévient l'altération de la surface par des piqûres ponctuelles. Le pouvoir diffusant de l'électrolyte et le brillant de la surface de la pièce à usiner sont ainsi notablement améliorés.

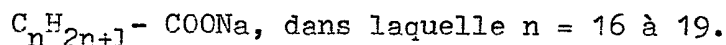
L'usinage électrolytique est fortement intensifié (de 3 fois).

En tant que sels sodiques d'acides α -sulfocarboxyliques, les auteurs de l'invention proposent les sels monosodiques ou disodiques d'acides carboxyliques sulfurés (eicosancarboxylique, stéarique, nonadécylique, arachidique), de formule structurale :

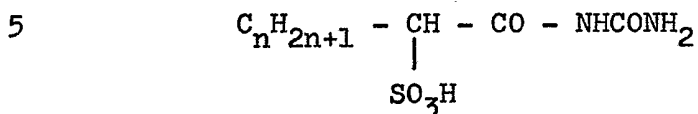


dans laquelle $n = 15$ à 18 .

En association avec ces sels, les auteurs de l'invention utilisent les sels d'acides carboxyliques correspondants, par exemple les eicosancarboxylates, les stéarates, les nonadecylates, les arachidates, de formule structurale :



L'alcoylsulfo -uréide est un dérivé des acides α -sulfocarboxyliques à base d'urée, dans lequel l'atome d'hydrogène du groupe amine est remplacé par le groupe acide de l'acide sulfonique. Sa formule structurale est :



dans laquelle $n = 15$.

Si cette substance est utilisée en tant que composé tensio-actif, les auteurs de l'invention proposent de l'additionner à l'électrolyte à raison de 1 à 2 parties en poids.

Grâce à l'adsorption spécifique des substances tensio-actives auxquelles se rapportent les composés de la classe indiquée, on obtient un enlèvement de métal uniforme sur toute la surface de la pièce à usiner.

De plus, les substances tensio-actives additionnées d'après l'invention ne sont pas toxiques et ne requièrent pas une détoxification spéciale.

L'effet favorable des substances tensio -actives indiquées sur le polissage électrochimique des pièces dans un électrolyte conforme à l'invention est obtenu de la manière la plus avantageuse lorsque ces substances sont prises en quantités indiquées plus haut.

En effet, si la quantité ajoutée de substances tensio -actives est plus petite que la limite inférieure indiquée, les effets favorables signalés plus haut, (accroissement du pouvoir diffusant de l'électrolyte, phénomène de synergie, élévation de l'état et du brillant de la surface de la pièce) risquent de disparaître ou de s'affaiblir fortement.

Quand la quantité introduite de sels sodiques d'acides α -sulfocarboxyliques en association avec des sels sodiques d'acides carboxyliques, ou bien d'alcoylsulfo-uréide, est plus grande que la limite supérieure indiquée, aucun effet supplémentaire n'est observé.

Le régime recommandé par les auteurs de l'invention pour l'usinage électrochimique des pièces avec emploi de l'électrolyte faisant l'objet de l'invention est le suivant :

5	densité de courant anodique	80 à 100 A/dm ² ,
	tension	8 à 15 V,
	température de l'électrolyte	20 à 40°C,
	durée du polissage	30 à 60 s.

Exemple 1.

10 L'usinage électrochimique de valvules artificielles du coeur, fabriquées en titane, est exécuté dans une solution dont la composition pondérale est la suivante :

	acide sulfurique	45 %,
15	acide fluorhydrique	35 %,
	acide nitrique	4 %,
	eau	15 %,
	sel sodique d'acide arachidique	0,6 %,
	sel sodique d'acide	0,6 %,
20	sel sodique d'acide	
	α -sulfocarboxylique	
	correspondant	0,4 %,
	régime du processus :	
	densité de courant anodique	Da = 80 A/dm ² ,
25	tension	U = 8 V,
	température de l'électrolyte	t = 20°C,
	durée du polissage	τ = 45 s.

Les pièces sont obtenues brillantes, avec un état de surface correspondant à ∇ .13.

30 Le brillant de la surface des pièces polies s'élève à 65%.

Exemple 2.

35 L'usinage électrochimique de l'élément obturateur d'une valvule artificielle du coeur, fabriqué en alliage à base de titane additionné d'aluminium, est exécuté dans une solution dont la composition pondérale est la

suiivante :

	acide sulfurique	55 %,
	acide fluorhydrique	24 %,
	acide nitrique	9 %,
5	eau	10 %,
	sulfo-uréide	2 %,
	Régime du processus :	
	densité de courant anodique	$Da = 100 \text{ A/dm}^2$,
	tension	$U = 15 \text{ V}$,
10	température de l'électrolyte	$t = 40^\circ\text{C}$.
	durée du polissage	$\tau = 30 \text{ s}$.
	L'état de surface obtenu	
	sur la pièce correspond à	V 12.
	Le brillant de la surface de la pièce polie	
15	s'élève à 70%.	

Exemple 3.

L'usinage électrochimique d'une pièce en alliage de titane additionné de nickel est exécuté dans une solution dont la composition pondérale est la suivante :

20	acide sulfurique	70 %,
	acide fluorhydrique	20 %,
	acide nitrique	4 %,
	eau	4 %,
	sel sodique d'acide stéarique	1,6 %,
25	sel sodique d'acide α -sulfo-	
	carboxylique correspondant	0,4 %.
	Régime du processus :	
	densité de courant anodique	$Da = 80 \text{ A/dm}^2$,
	tension	$U = 10 \text{ V}$,
30	température de l'électrolyte	$t = 30^\circ\text{C}$
	durée du polissage	$\tau = 35 \text{ s}$.
	L'état de surface obtenu	
	sur la pièce a atteint V.14.	
	Le brillant de la surface est de 78 %.	

35 Exemple 4.

L'usinage électrochimique d'un échantillon en alliage de titane additionné de tungstène est exécuté dans

une solution dont la composition pondérale est la suivante :

	acide sulfurique	45 %,
	acide fluorhydrique	20 %,
5	acide nitrique	20 %,
	eau	14 %,
	sel sodique d'acide eicosancarboxylique	0,5 %,
10	sel sodique d'acide α -sulfocarboxylique correspondant	0,5 %,
	Régime du processus :	
	densité de courant anodique	$D_a = 80 \text{ A/dm}^2$,
	tension	$U = 8 \text{ V}$,
15	température de l'électrolyte	$t = 20^\circ\text{C}$,
	durée du polissage	$\tau = 60 \text{ s}$.

L'état de surface obtenu sur la pièce a été porté à V 12.

Le brillant de la surface est de 67 %.

20 Exemple 5.

L'usinage électrochimique d'une pièce en titane techniquement pur est exécuté dans un électrolyte dont la composition pondérale est la suivante :

	acide sulfurique	45 %,
25	acide fluorhydrique	20 %,
	acide nitrique	13 %,
	eau	20 %,
	sel sodique d'acide nona-décylique	1,9 %,
30	sel sodique d'acide α -sulfo-carboxylique correspondant	0,1 %,
	Régime du processus :	
	densité anodique de courant	$D_a = 90 \text{ A/dm}^2$,
	tension	$U = 10 \text{ V}$,
35	température de l'électrolyte	$t = 22^\circ\text{C}$,
	durée du polissage	$\tau = 30 \text{ s}$.

L'état de surface obtenu sur la pièce correspond à V 13.

Le brillant de la surface est de 86%.

Exemple 6.

5 L'usinage électrochimique d'un échantillon en alliage de titane additionné d'aluminium est exécuté dans une solution dont la composition pondérale est la suivante :

	acide sulfurique	68 %,
10	acide fluorhydrique	22 %,
	acide nitrique	5 %,
	eau	4 %,
	alcoylsulfo-uréide	1 %,
	Régime du processus :	
15	densité de courant anodique	$Da = 100 \text{ A/dm}^2$
	tension	$U = 12 \text{ V},$
	température de l'électrolyte	$t = 30^\circ\text{C},$
	durée du polissage	$\tau = 50 \text{ s.}$

20 L'état de surface obtenu sur la pièce après polissage est V 12.

Le brillant de la surface s'élève à 68%.

Exemple 7.

25 L'usinage électrochimique d'une pièce en titane est exécuté dans un électrolyte dont la composition pondérale est la suivante :

	acide sulfurique	68 %,
	acide fluorhydrique	22 %,
	acide nitrique	4 %,
	eau	4,5 %,
30	alcoylsulfo-uréide	1,5 %,
	Régime du processus :	
	densité de courant anodique	$Da = 85 \text{ A/dm}^2,$
	tension	$U = 10 \text{ V},$
	température de l'électrolyte	$t = 20^\circ\text{C},$
35	durée du polissage	$\tau = 30 \text{ s.}$

L'état de surface obtenu sur la pièce polie est V 13.

Le brillant de la surface est de 80 %.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens
5 décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

REVENDICATIONS

— • — • — • — • — • — • — • — • — • — • — • — • — • — • — • — •

1. - Electrolyte pour le polissage électrochimique de pièces en titane ou alliages de titane, du type constitué par des solutions aqueuses d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, caractérisé en ce qu'il contient en outre une substance tensio-active.

2. - Electrolyte suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en tant que substance tensio-active un mélange de sel sodique d'acide α -sulfocarboxylique, contenant de 17 à 20 atomes de carbone, et de sel sodique d'acide carboxylique, contenant de 17 à 20 atomes de carbone.

3. - Electrolyte suivant la revendication¹,
caractérisé en ce qu'il contient en tant que substance
15 tensio-active un alcoylsulfo-urée.

4. - Electrolyte suivant l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que sa composition est la suivante (% en poids) :

	acide sulfurique	45 à 70,
20	acide nitrique	4 à 20,
	acide fluorhydrique	20 à 35
	mélange de sel sodique d'acide α -sulfocarboxylique,	
25	contenant 17 à 20 atomes de carbone	0,4 à 1,9
	et de sel sodique d'acide carboxylique, contenant 17 à 20 atomes de carbone	0,1 à 1,6
30	ou bien : alcoylsulfo-uréide	1 à 2
	eau	4 à 20