

(10) **AT 520365 B1 2019-10-15**

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 50716/2017 (51) Int. Cl.: **C25F 3/18** (2006.01)  
(22) Anmeldetag: 29.08.2017 **C25F 3/20** (2006.01)  
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2019

(56) Entgegenhaltungen: DE 102007011632 B3 WO 2015078930 A1 DE 102006045221 B3 DE 102006053586 B3 DE 102006050317 B3 DE 102006047713 B3 DE 3302011 C1 DE 102006053586 B3	(73) Patentinhaber: HIRTENBERGER ENGINEERED SURFACES GMBH 2552 Hirtenberg (AT)  (74) Vertreter: Schwarz & Partner Patentanwälte OG 1010 Wien (AT)
--	--

(54) **ELEKTROLYT ZUM ELEKTROPOLIEREN VON METALLOBERFLÄCHEN**

(57) Die Erfindung betrifft einen Elektrolyten zum Elektropolieren von Metalloberflächen, wobei der Elektrolyt Methansulfonsäure aufweist, und zusätzlich zumindest eine Phosphonsäure enthalten ist, sowie dessen Verwendung zur Nachbearbeitung von mittels additivem Verfahren aus Metallpulver hergestellten Teilen, insbesondere aus Titan- und Aluminiumlegierungen.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Elektrolyten zum Elektropolieren von Metalloberflächen, insbesondere von mittels additivem Verfahren aus Metallpulver hergestellten Teilen, wobei der Elektrolyt Methansulfonsäure enthält.

**[0002]** Die additive Fertigung von Metallteilen ("3D-Druck") ist eine relativ neue Technologie, die auf Grund ihrer gegenüber herkömmlichen Fertigungsverfahren erheblich erweiterten Flexibilität im Design von Bauteilen immer häufiger eingesetzt wird. Das Prinzip dieses Fertigungsverfahrens ist, ein schichtweise aufgebracht Metallpulver mittels Laser oder Elektronenstrahl gesteuert zu sintern oder zusammenzuschmelzen. Am Ende befindet sich der fertige Bauteil eingebettet im Metallpulver.

**[0003]** Die Oberflächen derart gefertigter Bauteile weisen prozessbedingt Welligkeiten und Rauigkeiten auf, die durch die Korngröße des eingesetzten Metallpulvers, durch die für den Aufbau verwendete Schichtdicke und durch die Strahlgeometrie des eingesetzten Energiestrahls bedingt sind. Dieser Umstand erschwert den praktischen Einsatz von derartig hergestellten Teilen in der Technik erheblich. Eine klassische mechanische Nachbearbeitung von 3D-gedruckten Teilen ist in der Regel entweder nicht wirtschaftlich oder auf Grund der komplexen Geometrie des Bauteils praktisch unmöglich durchzuführen.

**[0004]** Elektropolierverfahren gemäß dem Stand der Technik sind zwar geeignet, Rauigkeiten im einstelligen bis zum niedrigen zweistelligen Mikrometerbereich einzuebnen (der Abtrag beträgt hier typischerweise 10 µm bis 40 µm), scheitern aber regelmäßig an den im 3D-Druck auftretenden Rauigkeiten, die bis in den Zehntelmillimeterbereich hineinreichen.

**[0005]** Die DE 10 2006 053 586 B3 beschreibt ein derartiges Elektropolierverfahren, bei dem ein Elektrolyt der eingangs erwähnten Art eingesetzt wird.

**[0006]** Das Dokument DE 10 2007 011 632 B3 offenbart ein Elektropolierverfahren für Titan mit einem Elektrolyten, wobei der Elektrolyt Methansulfonsäure und eine Phosphonsäure aufweist.

**[0007]** Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die Nachteile der bekannten Elektropolierverfahren zu beseitigen und insbesondere einen Elektrolyten bereitzustellen, der eine Oberflächenbehandlung von mittels additivem Verfahren aus Metallpulver hergestellten Teilen erlaubt.

**[0008]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Elektrolyten zum Elektropolieren von Metalloberflächen gelöst, wobei der Elektrolyt Methansulfonsäure, zumindest eine Phosphonsäure und zumindest einen mehrwertigen Alkohol und/oder zumindest einen Polyalkohol umfasst.

**[0009]** Der erfindungsgemäße Elektrolyt ist in der Lage, die großen Rauigkeiten, die beim 3D-Druck prozessbedingt entstehen, einzuebnen. Selbstverständlich kann der erfindungsgemäße Elektrolyt auch in der Nachbearbeitung von konventionell hergestellten Metallbauteilen eingesetzt werden. Er ist vor allem für die Nachbearbeitung von Bauteilen aus Titanlegierungen geeignet, bei geeigneter Variation der Zusammensetzung ist auch die Bearbeitung von Aluminiumlegierungen möglich.

**[0010]** Erfindungsgemäß ist hierbei vorgesehen, dass die zumindest eine Phosphonsäure aus einer Gruppe gewählt ist, die Mono-, Di-, und/oder Polyphosphonsäuren, vorzugsweise Amino-tris(methylenphosphonsäure) oder Mischungen daraus enthält.

**[0011]** Untersuchungen der Erfinder haben gezeigt, dass insbesondere bei Bauteilen aus Titanlegierungen ausgezeichnete Ergebnisse in deren verbleibenden Oberflächenrauigkeit erhalten werden, wenn die zumindest eine Phosphonsäure in einer Konzentration von 0,1 Gew% bis 10 Gew% enthalten ist.

**[0012]** Von besonderem Vorteil insbesondere bei der Anwendung für 3D-Druckteilen ist, wenn zusätzlich zumindest ein mehrwertiger Alkohol, bevorzugterweise mit zumindest drei, besonders bevorzugt mehr als drei funktionellen Hydroxygruppen und/oder zumindest ein Polyalkohol in

dem erfindungsgemäßen Elektrolyten enthalten ist, wobei der Alkohol vorzugsweise aus einer Gruppe gewählt ist, die Glykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Inositol oder Sorbitol oder Mischungen daraus enthält. Es hat sich gezeigt, dass diese Alkohole als Komplexbildner, Netzmittel und Viskositätsmodifikator den Einebnungseffekt wesentlich beeinflussen. Insbesondere verstärkt sich dieser Effekt mit steigender Anzahl an funktionellen Hydroxygruppen des eingesetzten Alkohols. Auch können Mischungen von verschiedenen Alkoholen zum Einsatz kommen.

**[0013]** Üblicherweise ist der zumindest eine Alkohol in einer Konzentration von bis 10 Gew% in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten enthalten.

**[0014]** Je nach Oberfläche und Material des zu behandelnden Bauteils sind weitere Zusätze in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten enthalten. Hierbei kommen insbesondere weitere Zusätze zum Einsatz, die aus einer Gruppe ausgewählt sind, die Mineralsäuren, insbesondere Phosphorsäure und Schwefelsäure, Fluoride, insbesondere Ammoniumdifluorid, und Amine, insbesondere Ethanolamine und Isopropanolamine enthält. Hierbei sind die Mineralsäuren üblicherweise in einer Konzentration von bis zu 50 Gew%, die Fluoride in einer Konzentration von bis 20 Gew%, und die Amine in einer Konzentration von bis zu 15 Gew% in dem Elektrolyten enthalten.

**[0015]** Der erfindungsgemäße Elektrolyt wird insbesondere zur Nachbearbeitung von mittels additivem Verfahren aus Metallpulver hergestellten Teilen insbesondere aus Titan- und Aluminiumlegierungen verwendet.

**[0016]** Nachfolgend wird anhand von nicht-einschränkenden Ausführungsbeispielen die Erfindung näher erläutert. Hierin sind die Prozentangaben als Gewichtsprozent zu verstehen, sofern nicht anders angegeben.

**[0017]** In Vorbereitung zur elektrochemischen Nachbearbeitung von 3D-gedruckten Teilen wird in einem ersten Schritt eine mechanische Reinigung, beispielsweise durch Strahlen oder Shotpeening durchgeführt, um lose anhaftendes, beziehungsweise in Hohlräumen und Hinterschneidungen angesammeltes, nicht mit dem Bauteil verbundenes Metallpulver zu entfernen.

**[0018]** Nach diesem Reinigungsschritt wird der Bauteil an einer geeigneten Stelle mechanisch fixiert, elektrisch kontaktiert, in den erfindungsgemäßen Elektrolyten getaucht und anodisch nach einem auf das Material und die Bauteilgeometrie abgestimmten elektrochemischen Verfahren belastet.

**[0019]** Die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile des Elektrolyten werden hierbei derart eingestellt, dass eine vordefinierte Endrauigkeit der Bauteiloberfläche erreicht wird.

**[0020]** Der verwendete Strom kann je nach Anforderung Gleichstrom, ein unipolarer Pulsstrom oder ein bipolarer Reverse Pulsstrom sein. Auch die Kombination von unterschiedlichen Verfahren ist möglich.

**[0021]** Die Badtemperatur beträgt zwischen 20°C und 75°C und wird ebenfalls auf das zu behandelnde Werkstück abgestimmt.

**[0022]** Eine Verbesserung der Ergebnisse wird erreicht, wenn eine Bewegung des Elektrolyten durch Pumpen und/oder Rühren vorgesehen ist, um eine effektive Elektrolytumwälzung an jenen Stellen zu erzielen, an denen der größte Abtrag erfolgen soll.

**[0023]** Beispiel 1: Nachbehandlung eines 3D-gedruckten Bauteils aus Ti6Al4V

**[0024]** Ein 3D-gedruckter Bauteil für technische Anwendungen aus der Titanlegierung Ti6Al4V wird aus dem 3D-Drucker entnommen, mechanisch vorgereinigt und elektrisch kontaktiert. Anschließend wird der Bauteil in einem Elektrolytbad bestehend aus 98% Methansulfonsäure, 2% Amino-tris(methylenphosphonsäure) und bei einer Temperatur von 50°C, bei einer mittleren Spannung von 20 V und einer mittleren Stromdichte von 12,5 A/dm<sup>2</sup> mittels Pulsstrom 30 Minuten lang behandelt. Anschließend wird der Bauteil mit entionisiertem Wasser gespült und mittels Pressluft getrocknet.

**[0025]** In Fig. 1 ist eine SEM-Aufnahme eines Oberflächenbereichs des Bauteils vor Durchfüh-

rung des oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens abgebildet. Fig. 2 zeigt diese Oberfläche nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Hierbei reduziert sich der Ra-Wert von 15  $\mu\text{m}$  vor auf 3  $\mu\text{m}$  nach der erfindungsgemäßen Nachbehandlung.

**[0026]** Beispiel 2: Nachbehandlung eines 3D-gedruckten Bauteils aus AlMgSi10

**[0027]** Ein 3D-gedruckter Bauteil aus der hochsiliziumhaltigen Legierung AlMgSi10 wird nach einer mechanischen Reinigung und der elektrischen Kontaktierung in einem Elektrolyt bestehend aus 4,4 % Methansulfonsäure, 45,6 % Phosphorsäure, 32,7 % Schwefelsäure, 4,5 % Triethanolamin, 0,4 % Amino-tris(methylenphosphonsäure) und 12,4 % Ammoniumdifluorid bei einer Spannung von 18 V und einer Stromdichte von 4  $\text{A}/\text{dm}^2$  40 Minuten lang geglättet. Anschließend wird der Bauteil mit entionisiertem Wasser gespült und mittels Pressluft getrocknet.

**[0028]** Fig. 3 und Fig. 4 zeigen wiederum eine SEM-Aufnahme der Oberfläche des Bauteils vor beziehungsweise nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei der ermittelte Ra-Wert von 1,4  $\mu\text{m}$  auf 0,3  $\mu\text{m}$  abnahm.

**[0029]** Beispiel 3: Nachbehandlung eines 3D-gedruckten Bauteils aus Ti6Al4V

**[0030]** Ein 3D-gedruckter Bauteil für technische Anwendungen aus der Titanlegierung Ti6Al4V wird aus dem 3D-Drucker entnommen, mechanisch vorgereinigt und elektrisch kontaktiert. Anschließend wird der Bauteil in einem Elektrolytbad bestehend aus 98 % Methansulfonsäure, 1,5 % Amino-tris(methylenphosphon- säure) und 0,5 % Inositol bei einer Temperatur von 45°C, bei einer mittleren Spannung von 20 V und einer mittleren Stromdichte von 5  $\text{A}/\text{dm}^2$  mittels Pulsstrom 30 Minuten lang behandelt. Anschließend wird der Bauteil mit entionisiertem Wasser gespült und mittels Pressluft getrocknet.

**[0031]** In Fig. 5 ist die Oberfläche des Bauteils gezeigt, wobei diese einen Ra-Wert von 15  $\mu\text{m}$  aufwies. Nach der Behandlung des Bauteils in der oben beschriebenen Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren betrug der Ra-Wert lediglich 3  $\mu\text{m}$ . In Fig. 6 ist die Glättung der Oberfläche des erfindungsgemäß behandelten Bauteils augenscheinlich.

**[0032]** Beispiel 4: Nachbehandlung eines 3D-gedruckten Bauteils aus Ti6Al4V

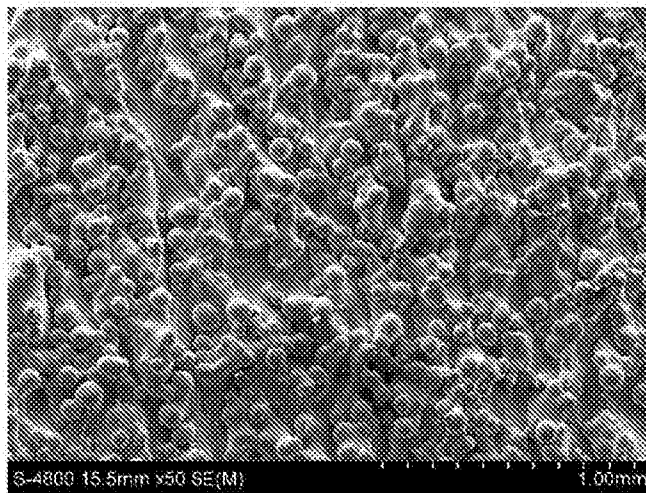
**[0033]** Ein 3D-gedruckter Bauteil für medizinische Anwendungen wird nach der mechanischen Reinigung und elektrischen Kontaktierung in einem Elektrolyten bestehend aus 90 % Methansulfonsäure, 1,5 % 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure), 3 % Amino-tris(methylenphosphon- säure) und 5,5 % Glykol bei einer Spannung von 22 V und einer Stromdichte von 10  $\text{A}/\text{dm}^2$  mittels Gleichstrom 60 Minuten lang geglättet. Anschließend wird der Bauteil mit entionisiertem Wasser gespült und mittels Pressluft getrocknet.

**[0034]** Wie in Fig. 7 in einer SEM-Aufnahme der Oberfläche gezeigt, weist dieser Bauteil eine gitterartige Struktur auf, deren Rauigkeit durch an der Oberfläche anhaftende Pulverrückstände aus dem 3D-Druck verursacht wird. Nach der Behandlung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens sind diese Partikelrückstände praktisch vollständig entfernt (Fig. 8).

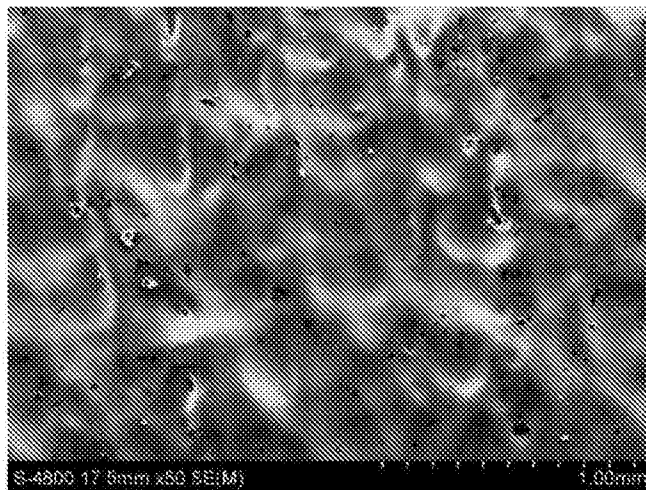
## Patentansprüche

1. Elektrolyt zum Elektropolieren von Metalloberflächen, wobei der Elektrolyt Methansulfonsäure, zumindest eine Phosphonsäure und zumindest einen mehrwertigen Alkohol und/oder zumindest einen Polyalkohol umfasst.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphonsäure aus einer Gruppe gewählt ist, die Mono-, Di-, und/oder Polyphosphonsäuren, vorzugsweise Amino-tris(methylenphosphonsäure) oder Mischungen daraus enthält.
3. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zumindest eine Phosphonsäure in einer Konzentration von 0,1 Gew% bis 10 Gew% enthalten ist.
4. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mehrwertige Alkohol zumindest drei funktionellen Hydroxygruppen aufweist.
5. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polyalkohol aus einer Gruppe gewählt ist, die Glykol, Glyzerin, Polyvinylalkohol, Inositol oder Sorbitol oder Mischungen daraus enthält.
6. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zumindest eine Alkohol in einer Konzentration von bis 10 Gew% enthalten ist.
7. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass weitere Zusätze enthalten sind, die aus einer Gruppe ausgewählt sind, die Mineralsäuren, insbesondere Phosphorsäure und Schwefelsäure in einer Konzentration von jeweils bis zu 50 Gew%, Fluoride, insbesondere Ammoniumdifluorid in einer Konzentration von bis 20 Gew%, und Amine, insbesondere Ethanolamine und Isopropanolamine in einer Konzentration von bis zu 15 Gew% enthalten sind.
8. Verwendung eines Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Nachbearbeitung von mittels additivem Verfahren aus Metallpulver hergestellten Teilen, insbesondere aus Titan- und Aluminiumlegierungen.
9. Verfahren zur Nachbearbeitung von mittels additivem Verfahren aus Metallpulver hergestellten Teilen, insbesondere aus Titan- und Aluminiumlegierungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachbearbeitung in einem Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mittels Gleichstrom, Wechselstrom, gepulstem Strom oder Pulse-Reverse-Strom erfolgt.

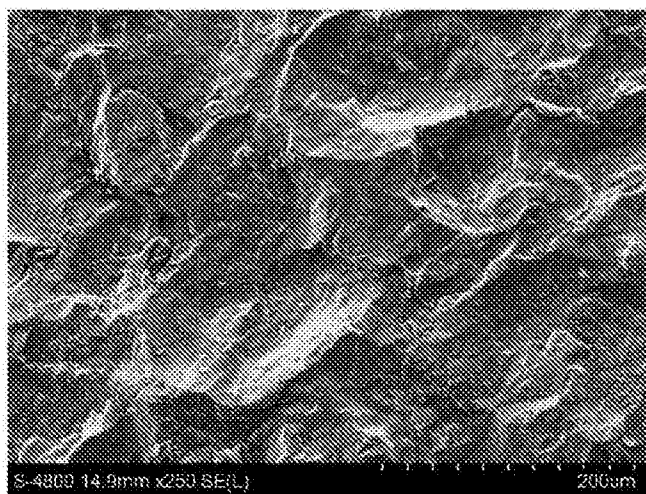
Hierzu 3 Blatt Zeichnungen



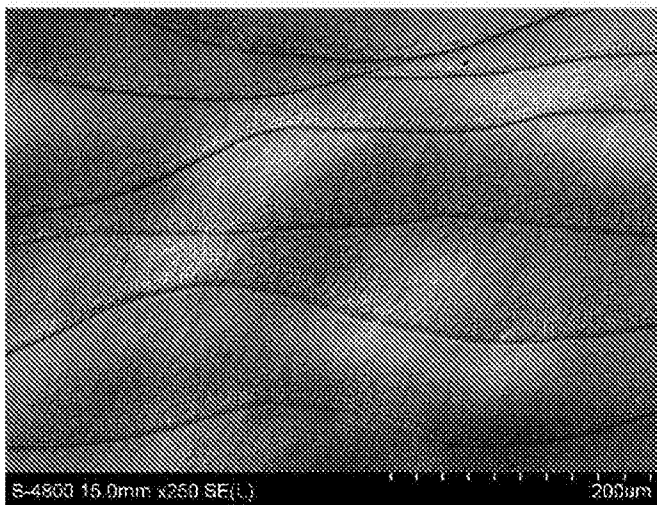
**Fig. 1**



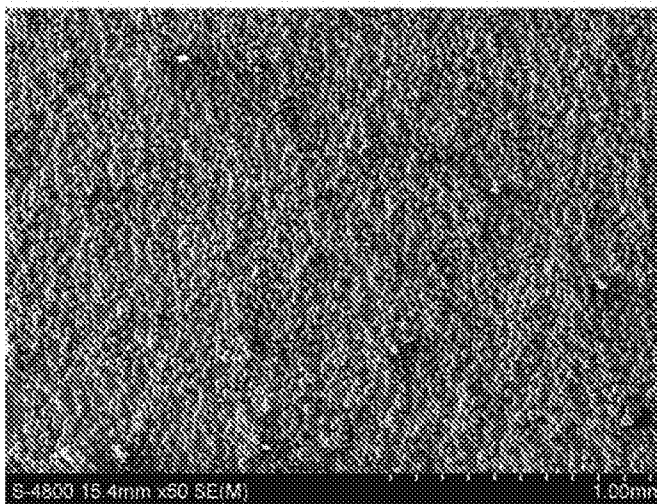
**Fig. 2**



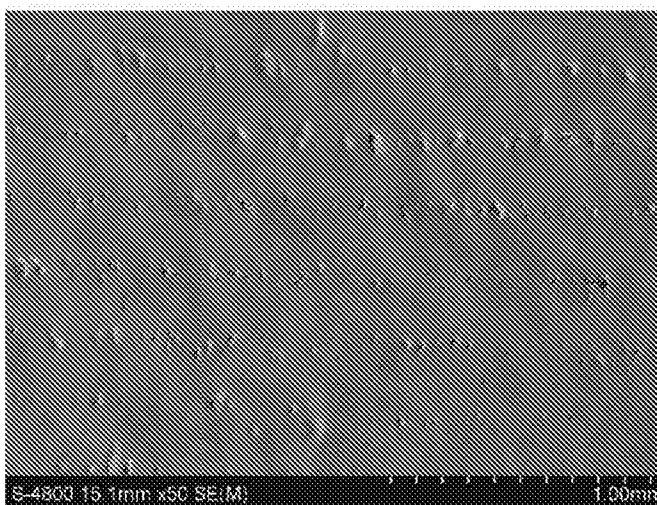
**Fig. 3**



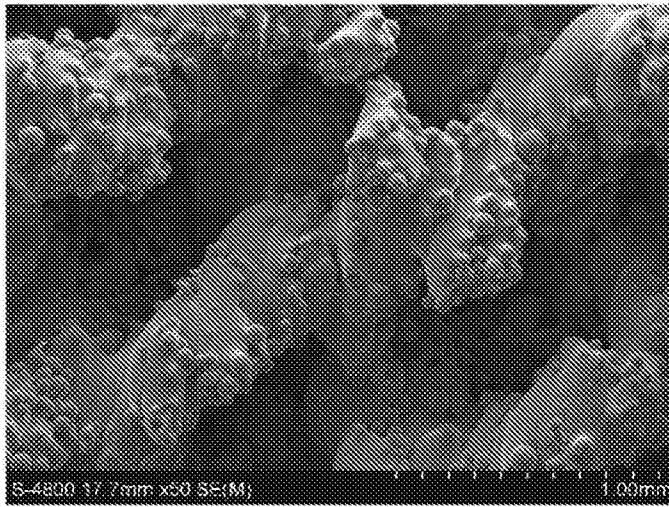
**Fig. 4**



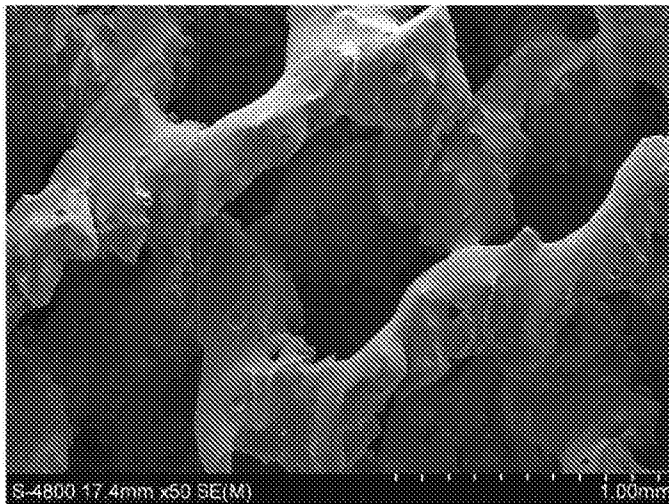
**Fig. 5**



**Fig. 6**



**Fig. 7**



**Fig. 8**