

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25.06.99.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.12.00 Bulletin 00/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ORGANISATION EUROPEENNE
POUR LA RECHERCHE NUCLEAIRE — CH.

⑦② Inventeur(s) : GUERIN JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ COMPOSITION DE BAIN POUR LE POLISSAGE ELECTROLYTIQUE DU TITANE, ET SON PROCEDE
D'UTILISATION.

⑤⑦ Composition de bain pour le polissage électrolytique
d'une surface métallique en titane non allié ou en titane allié,
caractérisée en ce qu'elle comprend: de l'acide sulfurique
(solution 95 à 98 %) 20 à 45 % vol., de l'acide fluorhydrique
(solution 40 à 50 %): 10 à 18 % vol., et au moins un compo-
sé chimique propre à modifier l'équilibre chimique d'oxyda-
tion de façon à rendre antagonistes la réaction de
dissolution ionique du métal et la formation d'oxyde tendant
à inhiber toute nouvelle dissolution du métal.

FR 2 795 433 - A1



**COMPOSITION DE BAIN POUR LE POLISSAGE ELECTROLYTIQUE DU
TITANE, ET SON PROCEDE D'UTILISATION**

La présente invention concerne une composition de
5 bain pour le polissage électrolytique d'une surface
métallique en titane, qu'il soit non allié ou allié, ainsi
qu'un procédé d'utilisation de ce bain.

Sous le terme "polissage", on entend un traitement
visant à diminuer la rugosité d'une surface métallique et,
10 partant, à en augmenter la brillance avec, comme
conséquence, une moindre sensibilité à la corrosion.

Mis à part les moyens mécaniques utilisés dans ce
but (emploi de poudres abrasives de granulométries
décroissantes, usinages fins, rodages, etc.), il existe
15 également des techniques reposant sur la mise en œuvre de
réactions chimiques et/ou électrolytiques. C'est ainsi que
l'on parle de polissage chimique lorsque les réactions
engendrées ne font pas appel à une source extérieure de
courant et de polissage électrolytique lorsque les
20 réactions sont sous la dépendance d'une source extérieure
de courant, une des électrodes (en principe celle reliée
au pôle positif de la source de courant électrique) étant
constituée par la pièce à polir.

La présente invention se situe dans le contexte
25 technique du polissage électrolytique.

Le polissage électrolytique repose sur deux
réactions simultanées et antagonistes, dont les vitesses
relatives et les phénomènes de diffusion à l'interface
métal/solution contrôlent le processus opératoire. L'une
30 de ces réactions est une réaction de dissolution au cours
de laquelle le métal passe en solution sous forme
ionique ; l'autre réaction est une réaction d'oxydation
durant laquelle se forme une couche d'oxyde plus ou moins

protectrice limitant par sa présence l'évolution de la première réaction. Ces deux réactions, antagonistes et complexes, entrent en compétition avec pour conséquence une auto-limitation de l'attaque chimique de la surface métallique, dont le polissage n'est qu'un résultat particulier.

Le polissage obtenu par voie électrolytique est sensiblement influencé par la viscosité et/ou la résistivité de l'électrolyte mis en œuvre. Il est connu d'avoir recours à diverses compositions d'acides, notamment des compositions à base d'acides fluorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique dans des concentrations diverses. Les uns de ces acides (par exemple l'acide fluorhydrique) permettent la dissolution de la couche d'oxyde formée sur la surface métallique, tandis que les autres (par exemple acide phosphorique, sulfurique, etc.) forment le milieu visqueux nécessaire à l'évolution du polissage électrolytique. Un contrôle correct des concentrations des constituants des électrolytes est indispensable pour assurer l'évolution convenable du processus et déterminer la durée de vie de ces électrolytes.

De nombreuses compositions de bain d'électropolissage sont connues dans la technique (voir par exemple US 3 766 030, US 3 864 238, US 5 591 320, US 5 565 084, etc.). Toutefois ces compositions connues sont en général polyvalentes et sont destinées à un traitement électrolytique de divers métaux et/ou alliages. De ce fait, la qualité d'action de ces compositions est le résultat d'un compromis et le polissage de la surface métallique traitée n'est pas optimum. Aucune des compositions connues n'est spécifiquement étudiée et dédiée au traitement d'un métal prédéterminé ; en

particulier, aucune n'est dédiée spécifiquement au traitement de surface du titane, non allié ou allié.

La présente invention a essentiellement pour but de proposer une composition de bain pour le polissage électrolytique spécifique du titane, qu'il soit non allié ou allié (par exemple, mais non exclusivement, alliage TA6V), de manière à obtenir une surface métallique ayant un degré de polissage de haute qualité et mesurable, mais aussi de manière à obtenir, par un choix approprié des paramètres électriques de mise en œuvre de la composition, des surfaces métalliques présentant une rugosité prédéterminable ("réglable") et mesurable (par exemple pour des implants corporels en titane biocompatible).

A ces fins, une composition de bain pour le polissage électrolytique d'une surface métallique en titane, non allié ou allié, se caractérise, étant conforme à l'invention, en ce qu'elle comprend :

- acide sulfurique (solution 95 à 98 %) : 20 à 45% en volume, cet acide présentant de légères propriétés oxydantes et une forte viscosité ;
- acide fluorhydrique (solution 40 à 50 %) : 10 à 18 % en volume, cet acide donnant naissance à des sels qui sont solubles ; et
- au moins un composé chimique, propre à modifier l'équilibre chimique d'oxydation de façon à rendre antagonistes la réaction de dissolution ionique du métal et la formation d'oxyde tendant à inhiber toute nouvelle dissolution du métal.

Les caractéristiques de solution et de concentration des acides sulfurique et fluorhydrique devront être adaptées en fonction du type de métal à polir (titane non allié ou titane allié) ; en outre, le composé chimique de régulation de l'équilibre d'oxydo-réduction

devra être choisi en fonction du métal à polir (par exemple acide acétique pour le polissage du titane non allié ; éthylèneglycol pour le polissage du titane allié).

De façon avantageuse, on peut ajouter en outre à
5 la composition de bain précitée un agent d'addition dit "mouillant cationique", par exemple un sel quaternaire d'ammonium tel que le cétyltriméthylammonium bromure ou un dérivé substitué tel que l'hexadécylpyridinium bromure à raison de 0,1 à 0,5 g/l, ou bien un alcool aliphatique tel
10 que le butanol ou un diol tel que l'éthylèneglycol à raison d'environ 2 % en volume. Cet agent modifie la polarisation de l'une de deux électrodes (phénomènes alternés d'adsorption et de désorption) dans le milieu et conduit à des modifications des phénomènes de double
15 couche. Il en résulte une amélioration de la qualité du polissage avec un enlèvement moindre de métal.

Pour la mise en œuvre de la composition de bain précitée, on réunira les conditions suivantes :

- 20 - température du bain comprise entre 20 et 25°C, de manière que ne soit pas perturbé l'équilibre nécessaire entre la vitesse d'oxydation et la vitesse de dissolution de la couche d'oxyde formée ;
- 25 - densité du courant anodique comprise entre 7 A/dm² et 12 A/dm² ;
- 30 - tension électrique de polissage (tension entre électrodes) comprise entre 5 et 17 volts, ces caractéristiques électriques (densité de courant et tension) étant adaptées en fonction de la forme des surfaces à polir et/ou de l'utilisation éventuelle d'anode(s) auxiliaire(s) ;
- agitation modérée du bain, adaptable pour chaque application spécifique, de manière à respecter la

stabilité de la couche visqueuse à l'interface de l'électrode (surface à polir) et de la solution liquide (une agitation trop importante ou insuffisante déstabiliserait cette couche interfaciale et conduirait à de mauvais résultats de polissage).

Grâce aux moyens proposés par l'invention, il est possible de réguler et de contrôler avec une extrême précision les conditions d'attaque électrolytique de la surface métallique en titane et on est aussi en mesure de parvenir à un degré de polissage du titane bien supérieur à ce que permettaient les techniques connues à ce jour. Ainsi, pour fixer les idées, à partir d'une surface en titane brute de laminage qui présente une rugosité maximale R_t de l'ordre de 1 à 2 μm et une rugosité moyenne R_a de l'ordre de 0,1 à 0,15 μm , il est possible d'obtenir, après polissage électrolytique dans les conditions de l'invention, une rugosité maximale R_t de l'ordre de 0,5 μm et une rugosité moyenne R_a de l'ordre de 0,05 à 0,10 μm avec une épaisseur dissoute de métal de l'ordre de 50 à 100 μm . En outre et surtout, les conditions de conduite du processus de polissage électrolytique sont parfaitement maîtrisables de manière à obtenir une rugosité mesurable et prédéterminable. Enfin le recours à un agent d'addition comme indiqué plus haut permet, par un meilleur contrôle des conditions d'évolution du processus, d'éliminer une épaisseur moindre de métal pour parvenir à une valeur donnée de rugosité.

Pour le polissage d'une surface en titane non allié, on aura de préférence recours à la composition suivante :

- acide sulfurique (solution 95 à 98 %) : 20 à 40 % vol,

- acide fluorhydrique (solution 40 à 48 %) : 10 à 18 % vol,
- acide acétique (solution 90 à 100 %) : 42 à 62 % vol.

5 Pour la mise en œuvre de cette composition, on aura recours aux conditions suivantes :

- la température du bain est comprise entre environ 20 et 22°C,
 - la densité de courant est d'environ 7 A/dm²,
 - 10 - la tension de polissage est d'environ 11 volts,
 - le bain est agité de façon modérée,
- ce grâce à quoi la vitesse de dissolution du titane est d'environ 6 microns/mn.

Un exemple spécifique de la composition
15 précédente, sans agent d'addition, est la suivante :

- acide sulfurique : solution à 98 % ; densité 1,84 ; 25 % vol ;
- acide fluorhydrique : solution à 40 % ; densité 1,10 ; 15 % vol ;
- 20 - acide acétique glacial : solution à 100 % ; densité 1,05 ; 60 % vol.

Des mesures de rugosité effectuées sur une surface métallique en titane non allié, avant et après polissage électrolytique, ont donné les résultats suivants (Rt =
25 rugosité maximale ; Ra = rugosité moyenne) :

avant polissage (surface
brute de laminage)

Rt = 1,80 µm Ra = 0,176 µm

30 après polissage (épaisseur
de métal dissoute = 22 µm)

Rt = 0,670 µm Ra = 0,080 µm

après polissage (épaisseur

de métal dissoute = 59 μm) $R_t = 0,396 \mu\text{m}$ $R_a = 0,057 \mu\text{m}$

Pour le polissage d'une surface métallique en titane allié (par exemple TA6V), on aura de préférence
5 recours à la composition suivante :

- acide sulfurique (solution 95 à 98 %) : 35 à 45 % vol,
- acide fluorhydrique (solution 48 à 50 %) : 10 à 18 % vol,
- 10 - acide phosphorique (solution 80 à 85 %) : 18 à 30 % vol,
- éthylèneglycol : 18 à 35 % vol.

Pour la mise en œuvre de cette composition, on aura recours aux conditions suivantes :

- 15 - la température du bain est comprise entre environ 20 et 22°C,
- la densité de courant est d'environ 10 A/dm²,
- la tension de polissage est d'environ 17 volts,
- le bain est agité de façon modérée,
- 20 ce grâce à quoi la vitesse de dissolution du titane allié est d'environ 1 micron/mn.

Un exemple spécifique de la composition précédente, sans agent d'addition, est la suivante :

- acide sulfurique : solution 98 % ; densité 1,84 ;
25 39 % vol ;
- acide fluorhydrique : solution 48 % ; densité 1,12 ; 14 % vol ;
- acide phosphorique : solution 85 % ; densité 1,71 ; 20 % vol.
- 30 - éthylèneglycol : 27 % vol.

Des mesures de rugosité effectuées sur la surface métallique en titane allié (TA6V), avant et après

polissage électrolytique dans un bain sans agent d'addition, ont donné les résultats suivants :

5	avant polissage (surface brute de laminage)	Rt = 1,17 μm	Ra = 0,151 μm
	après polissage (épaisseur de métal dissoute = 45 μm)	Rt = 0,621 μm	Ra = 0,121 μm
10	après polissage (épaisseur de métal dissoute = 116 μm)	Rt = 0,432 μm	Ra = 0,080 μm
	L'addition, dans la composition de bain précédente, d'hexadécylpyridinium bromure avec une concentration de 0,5 g/l conduit à une amélioration sensible de la rugosité mesurée pour un enlèvement moindre de matière :		
15	avant polissage (surface brute de laminage)	Rt = 1,17 μm	Ra = 0,151 μm
	après polissage (épaisseur dissoute = 67 μm)	Rt = 0,402 μm	Ra = 0,067 μm
20	après polissage (épaisseur dissoute = 90 μm)	Rt = 0,329 μm	Ra = 0,044 μm
25			

REVENDEICATIONS

1. Composition de bain pour le polissage électrolytique d'une surface métallique en titane non
5 allié ou en titane allié, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- acide sulfurique (solution 95 à 98 %) : 20 à 45 % vol.,
- 10 - acide fluorhydrique (solution 40 à 50 %) : 10 à 18 % vol., et
- au moins un composé chimique propre à modifier l'équilibre chimique d'oxydation de façon à rendre antagonistes la réaction de dissolution ionique du métal et la formation d'oxyde
15 tendant à inhiber toute nouvelle dissolution du métal.

2. Composition de bain selon la revendication 1 pour le polissage électrolytique d'une surface métallique en titane non allié, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 20 - acide sulfurique (solution 95 à 98 %) : 20 à 40 % vol,
- acide fluorhydrique (solution 40 à 48 %) : 10 à 18 % vol,
- 25 - acide acétique (solution 90 à 100 %) : 42 à 62 % vol.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- acide sulfurique : solution à 98 % ; densité 1,84 ; 25 % vol ;
- 30 - acide fluorhydrique : solution à 40 % ; densité 1,10 ; 15 % vol ;
- acide acétique glacial : solution à 100 % ; densité 1,05 ; 60 % vol.

4. Composition de bain selon la revendication 1 pour le polissage électrolytique d'une surface en titane allié, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 - acide sulfurique (solution 95 à 98 %) : 35 à 45 % vol,
- acide fluorhydrique (solution 48 à 50 %) : 10 à 18 % vol,
- acide phosphorique (solution 80 à 85 %) : 18 à 30 % vol,
- 10 - éthylèneglycol : 18 à 35 % vol.

5. Composition de bain selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- acide sulfurique : solution 98 % ; densité 1,84 ; 39 % vol ;
- 15 - acide fluorhydrique : solution 48 % ; densité 1,12 ; 14 % vol ;
- acide phosphorique : solution 85 % ; densité 1,71 ; 20 % vol ;
- éthylèneglycol : 27 % vol.

20 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent d'addition choisi parmi le cétyltriméthylammonium bromure et l'hexadécylpyridinium bromure, à raison de 0,1 à 0,5 g/l.

25 7. Procédé d'utilisation d'une composition de bain pour le polissage électrolytique du titane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que :

- 30 - la température du bain est comprise entre 20 et 25°C,
- la densité de courant anodique est comprise entre 7 A/dm² et 12 A/dm²,

- la tension de polissage est comprise entre 5 et 17 volts,
- le bain est agité de façon modérée.

5 8. Procédé selon la revendication 7 pour l'utilisation de la composition selon la revendication 2, caractérisé en ce que :

- la température du bain est comprise entre environ 20 et 22°C,
 - la densité de courant est d'environ 7 A/dm²,
 - 10 - la tension de polissage est d'environ 11 volts,
 - le bain est agité de façon modérée,
- ce grâce à quoi la vitesse de dissolution du titane est d'environ 6 microns/mn.

15 9. Procédé selon la revendication 7 pour l'utilisation de la composition selon la revendication 4, caractérisé en ce que :

- la température du bain est comprise entre environ 20 et 22°C,
 - la densité de courant est d'environ 10 A/dm²,
 - 20 - la tension de polissage est d'environ 17 volts,
 - le bain est agité de façon modérée,
- ce grâce à quoi la vitesse de dissolution du titane allié est d'environ 1 micron/mn.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement:
national

FA 573931
FR 9908151

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199039 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1990-295928 XP002132217 & SU 1 525 236 A (KOLOMENSKOV V I), 30 novembre 1989 (1989-11-30) * abrégé *	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198237 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1982-78528E XP002132218 & SU 881 157 A (KANIN E N), 15 novembre 1981 (1981-11-15) * abrégé *	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199221 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1992-173490 XP002132219 & SU 1 657 545 A (BELGOROD CONSTR MATERIAL TECHN), 23 juin 1991 (1991-06-23) * abrégé *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		C25F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 mars 2000		Groseiller, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2

EPO FORM 1003 02.02 (P04C19)

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement:
nationalFA 573931
FR 9908151

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 10, 8 mars 1993 (1993-03-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 85923, PEKSHEVA, N. P.: "Acidic bath for chemical polishing of titanium and its alloys" XP002132216 * abrégé * & SU 1 715 887 A (BELGOROD TECHNOLOGICAL INSTITUTE OF BUILDING MATERIALS, USSR) 28 février 1992 (1992-02-28)	1,2
X	SAKAE TAJIMA: "elektropolieren von titan" CHEMISCHES ZENTRALBLAT, vol. Jrg 126, no. 27, 1955, XP002132215 voire abrégé en entier	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 mars 2000		Groseiller, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2

EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)