



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 054 743
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 81109537.1

⑫ Anmeldetag: 05.11.81

⑬ Int. Cl.³: **C 23 G 1/08, C 23 G 1/10,**
C 23 G 5/02, C 23 F 1/00,
C 25 F 1/00, C 25 F 1/06,
C 25 D 5/36, C 25 D 5/38
// C25D3/00

⑭ Priorität: 19.12.80 DE 3048083

⑮ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.06.82
Patentblatt 82/26

⑯ Benannte Vertragsstaaten: FR GB IT NL SE

⑰ Anmelder: Fahrmbacher-Lutz, Ludwig, Ulmer Strasse 8,
D-8900 Augsburg (DE)

⑱ Erfinder: Fahrmbacher-Lutz, Ludwig, Allgäuerstrasse 52,
D-8900 Augsburg (DE)

⑲ Vertreter: Deufel, Paul, Dr. et al, Patentanwälte
Müller-Boré, Deufel Schön, Hertel Siebertstrasse 4,
D-8000 München 86 (DE)

⑳ Verfahren zur chemischen Entfernung von Oxidschichten von Gegenständen aus Metallen.

㉑ Die Erfindung betrifft das Verfahren zur chemischen Entfernung von Oxidschichten von Gegenständen aus Metallen, insbesondere Titan, Titanlegierungen, Nickel, Nickellegierungen sowie Chrom-Nickel-Stählen, zur anschließenden Beschichtung mit Metallen mit einem wasserfreien organischen Medium mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoff und einem oder mehreren Alkalifluoriden und/oder Ammoniumfluorid. Mit diesem Verfahren können von Werkstücken aus den genannten Metallen bzw. Metallegierungen unter exakter Beibehaltung der Maßhaltigkeit störende Oxidfilme vor einer anschließenden Beschichtung mit anderen Metallen, insbesondere Aluminium, Zink oder Silber, entfernt werden.

EP 0 054 743 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Entfernung von Oxidschichten von Gegenständen aus Metallen, insbesondere Titan, Titanlegierungen, Nickel, Nickellegierungen sowie Chrom-Nickel-Stählen, zur anschließenden Beschichtung mit Metallen, insbesondere in einem organischen Elektrolyten.

Insbesondere Werkstücke aus Titan, Titanlegierungen, Nickel, Nickellegierungen sowie Chrom-Nickel-Stählen besitzen an ihrer Oberfläche immer eine Oxidschicht, die sich nach einem Entfernen mit chemischen oder mechanischen Mitteln an der Luft oder in wäßrigen Medien spontan wieder neu ausbildet.

Eine haftfeste Beschichtung der Werkstoffe ist daher nur dann möglich, wenn diese Schichten vor dem Beschichten entfernt werden und die anschließende Beschichtung in einem organischen Elektrolyten erfolgt, wobei während und nach der Oxidschichtentfernung unter absolut sauerstoff- und wasserdampffreien Bedingungen in geschlossenen Apparaturen gearbeitet werden muß, die beispielsweise unter Argon oder Stickstoff stehen.

Zur Entfernung von Oxidschichten von Werkstücken aus den genannten Metallen bzw. Legierungen sind Verfahren bekannt, die im Vakuum arbeiten, wobei eine Reinigung durch Sputtern erfolgt (DE-OS 28 09 444). Ferner ist eine Reinigung unter Einsatz von Metallschmelzen, die mit einem Flußmittel bedeckt sind, bekannt (US-PS 2 992 135). Bei diesem letzteren Verfahren kann es insbesondere dann, wenn aus Gründen einer verbesserten Haftung ein Diffusionsglühen durchgeführt wird, zu einer unerwünschten Bildung von intermetallischen Phasen kommen, die eine Versprödung des Werkstoffes verursachen (Faulkner G.E., Lewis W.J., "Recent development in Ti - brazing", DMIL Mem. (1960) Nr. 45, Battell Mem. Inst. Columbus, Ohio und Odgen H.R., Holden F.L. "Metallography of Ti alloys" TML Re-

port 103, Battell Mem. Inst. Columbus, Ohio): Dieses Verfahren ist für hochwertige endbearbeitete Werkstücke mit hohen Anforderungen an die Maßhaltigkeit auch deshalb nicht geeignet, da die Maßhaltigkeiten bei den Temperaturen der Schmelzen leiden. Die erwähnten Vakuumverfahren sind nicht nur störanfällig, sondern auch mit dem Nachteil sehr hoher Investitionskosten behaftet.

Es ist bekannt (White E.L. Miller, P.D. Peoples R.S. "Anti-galling coatings and lubricants of Ti", TML Report 34, Titanium Metallurgical Laboratory Battell Institut), daß eine Beschichtung von Titan mit Aluminium zu einer Minderung des Werkzeugverschleißes bei Warmformvorgängen sowie zu einer Verhinderung einer starken Oxidation des Titans führt. Es ist ferner bekannt, daß metallische Schichten auf Titanoberflächen zu einer Verbesserung der Haftung von Schmiermitteln führen und damit einem starken Gleitverschleiß entgegenwirken (Factica N. "Lubrication of Ti" WDL Techn. Report 57-61 II ASTIA Doc. 155564 (1958); Laat de F.G.A., Adams T. "Inhibiting the Wear and Galling Characteristics of Ti", Metals Eng. Quarterly 8 (39-48) (1968); Padberg D.L., Crosby J.J., "Fretting Resistant Coatings for Ti alloys", 2. intern. Konferenz Ti 1972 MIT Cambridge/Mass und Kingsbary E.P. Rabinowicz E. "Friktion and Wear of Metals" Trans. ASME - Paper 58- Lub. 6 (1968). Eine Beschichtung von Titan mit Silber ermöglicht einen einfachen Hartlötprozeß (Odgen H.R., Holden F.L. "Metallography of Ti alloys" TML Report 103, Battell Mem. Inst. Columbus, Ohio). Ferner ist es bekannt, daß auf Titan aufgebraute Zinkschichten als Schutz vor Kontaktkorrosion bei in Aluminium eingesetzten Titanverbindungs-elementen dienen (Metalworking Produktion, Zincplated Titanium 104 (Nr. 30 S. 9 1960).

Es besteht daher der häufige Bedarf, Werkstücke aus Metallen, insbesondere Titan, Titanlegierungen, Nickel, Nickellegierungen sowie Chrom-Nickel-Stählen, mit einem Metall, ins-

besondere Aluminium, Zink oder Silber, insbesondere auf elektrolytischem Wege, zu beschichten, wobei im Falle der namentlich genannten Metalle bzw. Metallegierungen vorher der störende Oxidfilm unter exakter Beibehaltung der Maßhaltigkeit der Werkstücke entfernt werden muß.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu schaffen, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Oxidfilme von Werkstücken aus Metallen, insbesondere den vorstehend genannten Metallen bzw. Legierungen, in wirksamer Weise ohne Beeinträchtigung der Maßhaltigkeit der Werkstücke und der Werkstoffeigenschaften, beispielsweise von Schrauben, zu entfernen.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gemäß dem Patentanspruch gelöst.

Als organische Medien werden solche verwendet, in denen sowohl der Fluorwasserstoff als auch Alkalifluoride bzw. Ammoniumfluoride lösbar sind. Vorzugsweise bestehen die Medien aus Alkoholen, insbesondere Methanol.

Die Behandlung erfolgt vorzugsweise mit einem Medium mit einem Gehalt von 3 bis 8 Gew.-% Fluorwasserstoff, 5 bis 8 Gew.-% Ammoniumfluorid und 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalifluorids, insbesondere Natriumfluorid.

Die Behandlungstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 10°C und 50°C.

Die Entfernung der Oxidschicht kann vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren elektrochemisch unterstützt werden, wobei man insbesondere in der Weise verfährt, daß man unter Zugabe eines Leitsalzes, z.B. Natriumsulfat, und unter Anwendung von Gegenelektroden, die z.B. aus Titan oder Platin bestehen können, die Werkstücke abwechselnd anodisch und kathodisch schaltet.

Nach der Entfernung der Oxidschicht werden die Werkstücke vorzugsweise mit einem inerten Lösungsmittel unter einer wasserdampf- und sauerstofffreien Atmosphäre gespült, insbesondere in einer Inertgasatmosphäre, wobei sie unter ebenfalls sauerstoff- und wasserdampffreien Bedingungen der Vorrichtung zugeführt werden, in welcher die Metallbeschichtung, vorzugsweise auf elektrolytischem Wege, erfolgt, wobei insbesondere als aufzuschichtende Metalle Aluminium, Kupfer, Nickel und Silber, jedoch auch Germanium, Beryllium, Molybdän, Wolfram und Zirkonium, in Frage kommen. Im Falle einer elektrolytischen Abscheidung kann man auf bekannte Elektrolytsysteme zurückgreifen (US-PS 2 763 605; Hurley F.H., Wier T.P. "Elektrodeposition of Al from nonaqueous solutions", J. Elektrochem. Soc. 96, 48-56 (1949), US-PSen 2 446 331, 2 446 349 und 2 446 350; Elze Lange Meyer "Zur elektrolytischen Abscheidung von Al", Metall 13, 541-549 (1959); Ziegler, Lehmkuhl, "Zeitschrift anorg. chem." 283, 414 (1956); Heritage R.J. "The Electrodeposition of Al", Trans. Inst. Met. Finishing 32, 61-71 (1955) und Connor J.H., Reid E.E., Wood "Elektrodeposition of Magnesium and Mg. alloys", J. electrochem. Soc. 104, 38/41 (1957)).

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung:

Ein aus Titan bestehendes Werkstück wird an einer geeigneten Vorrichtung, welche eine sichere Handhabung sowie einen sicheren Stromkontakt gewährleistet, befestigt. Das Teil wird danach in Methanol, das ebenso mit z.B. sauerstoff- und wasserstofffreiem Argon gesättigt ist, von Fettrückständen und allenfalls anhaftenden sonstigen Partikeln befreit.

Unter Inertgas wird das Werkstück in eine Beizlösung, die aus einer methanolischen Lösung von 8 % Fluorwasserstoff, 5 % Ammoniumfluorid und 10 % Natriumfluorid besteht, einge-

bracht. In dieser Lösung befinden sich Platinelektroden, die ebenso wie das Werkstück mit einer Spannungsquelle verbunden sind. Diese ermöglichen es, das Potential von $+ 10^V$ auf $- 10^V$ innerhalb einer Sekunde zu wechseln. Während dieses Beizprozesses wird bei einer Temperatur von 15°C ein Spannungsverhältnis von Anode/Kathode = 2-1 aufrechterhalten, wobei die Stromrichtung alle 10 Sekunden wechselt. Der beschriebene Prozeß ist nach etwa 3 Minuten beendet.

Das gereinigte und vor allem von jeglicher Oxidschicht befreite Werkstück wird danach gespült, wiederum mit einem inertgasgesättigten Methanol, und unter ununterbrochener Inertatmosphäre (Argon) in den Elektrolyt eingebracht. Entsprechend den US-PSen 2 446 331, 2 446 349 und 2 446 350 besteht der Elektrolyt aus einer ätherischen Lösung von 3 Mol Aluminiumchlorid und ca. 1 Mol LiH bzw. LiAlH_4 und erlaubt es bei reversierendem Gleichstrom bei einer Stromdichte von ca. 3 A/Dm^2 glatte, dichte Aluminiumschichten von ca. 0,08 cm abzuscheiden, wobei eine ausgezeichnete Haftung zum Grundwerkstoff erzielt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Entfernung von Oxidschichten von Gegenständen aus Metallen, insbesondere Titan, Titanlegierungen, Nickel, Nickellegierungen sowie Chrom-Nickel-Stählen, zur anschließenden Beschichtung mit Metallen, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in einem wasserfreien organischen Medium mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoff und einem oder mehreren Alkalifluoriden und/oder Ammoniumfluorid durchgeführt wird.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Medium, insbesondere im Falle von Titan, aus einem wasserfreien Alkohol, insbesondere Methanol, mit einem
-

Gehalt von 3 bis 8 Gew.-% Fluorwasserstoff, 5 bis 8 Gew.-% Ammoniumfluorid und 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalifluorids, insbesondere Natriumfluorid, besteht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei einer Temperatur von 10 °C bis 50°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung der Oxidschicht auf elektrochemischem Wege unterstützt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Unterstützung der Abtragung der Oxidschicht durch Zusatz von Alkalisalzen zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung und durch Gegenelektroden durchgeführt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die von der Oxidschicht befreiten Werkstücke vor der Beschichtung mit einem Metall in einer wasserdampf- und sauerstofffreien Atmosphäre mit einem inerten Lösungsmittel gespült werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
0054743
EP 81109537.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
Y	<u>DE - A - 1 621 177</u> (SIEMENS AG) * Beispiele; Ansprüche 1-3 * --	1,3,4	C 23 G 1/08 C 23 G 1/10 C 23 G 5/02 C 23 F 1/00 C 25 F 1/00 C 25 F 1/06 C 25 D 5/36 C 25 D 5/38 //C 25 D 3/00
Y	<u>DE - A - 1 621 595</u> (HILVOLIN GMBH) * Ansprüche * --	1	
A	<u>DD - A - 149 086</u> (VEB MANSFELD KOMBINAT) * Seite 3, Absatz 3 * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 23 G C 23 F C 25 F C 25 D
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 18-02-1982	Prüfer SLAMA