(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 054 743**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **23.01.85**

(21) Anmeldenummer: **81109537.1**

(22) Anmeldetag: **05.11.81**

(51) Int. Cl.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 // C25D3/00

(54) **Verfahren zur chemischen Entfernung von Oxidschichten von Gegenständen aus Titan oder Titanlegierungen.**

(30) Priorität: **19.12.80 DE 3048083**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: ***30.06.82 Patentblatt 82/26***

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **23.01.85 Patentblatt 85/4**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **FR GB IT NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:
DD - A - 149 086
DE - A - 1 621 177
DE - A - 1 621 595

(73) Patentinhaber: **Fahrmbacher-Lutz, Ludwig, Ulmer Strasse 8, D-8900 Augsburg (DE)**

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

(74) Vertreter: **Deufel, Paul, Dr. et al, Patentanwälte Müller-Boré, Deufel, Schön, Hertel Lewald, Otto Isartorplatz 6 Postfach 26 02 47, D-8000 München 26 (DE)**

EP 0 054 743 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

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Entfernung von Oxidschichten von Gegenständen aus Titan oder Titanlegierungen zur anschließenden Beschichtung mit Metallen, insbesondere in einem organischen Elektrolyten.

Werkstücke aus Titan oder Titanlegierungen 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 Metallen bzw. Legierungen sind Verfahren bekannt, die im Vakuum arbeiten, wobei eine Reinigung durch Sputtern erfolgt (DE-OS 2 809 444). 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. I. »Metallography of Ti alloys« TML Report 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. »Antigalling 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 aufgebrachte Zinkschichten als Schutz vor Kontaktkorrosion bei in Aluminium eingesetzten Titanverbindungselementen dienen.

Es besteht daher der häufige Bedarf, Werkstücke aus Titan oder Titanlegierungen mit einem Metall, insbesondere Aluminium, Zink oder Silber, insbesondere auf elektrolytischem Wege, zu beschichten, wobei 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 Titan oder Titanlegierungen 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 1 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 Alkalisalzes, z. B. Natriumsulfat, zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung 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 nonaquous solutions«, J. Elektrochem. Soc. 96, 48—56 (1949), US-PS 2 446 331, 2 446 349 und 2 446 350; Elze Lange Meyer »Zur elektrolytischen Abscheidung von Al«, Metall 13, 541—549 (1959); Ziegler, Lehmkul, »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, eingebracht. 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-PS 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/Dm² 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 Titan oder Titanlegierungen zur anschließenden Beschichtung mit Metallen, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in einer wasserfreien organischen Lösung eines Gemisches aus Fluorwasserstoff und einem oder mehreren Alkalifluoriden und/oder Ammoniumfluorid durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Lösung aus einem wasserfreien Alkohol mit einem Gehalt von 3 bis 8 Gew.-% Fluorwasserstoff, 5 bis 8 Gew.-% Ammoniumfluorid und 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalifluorids besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete wasserfreie Alkohol aus Methanol besteht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Alkalifluorid aus Natriumfluorid besteht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei einer Temperatur von 10°C bis 50°C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung der Oxidschicht auf elektrochemischem Wege unterstützt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, 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.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, 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.

Claims

1. A process for the chemical removal of oxide layers from objects of titanium or titanium alloys for the subsequent coating with metals, characterized in that the treatment is carried through in an anhydrous organic solution of a mixture of hydrogen fluoride and one or more alkali fluorides and/or ammonium fluoride.

2. The process of claim 1, characterized in that the solution used consists of an anhydrous alcohol with a content of from 3 to 8% by weight of hydrogen fluoride, from 5 to 8% by weight of ammonium fluoride and from 5 to 10% by weight of an alkali fluoride.

3. The process of claim 2, characterized in that the anhydrous alcohol used consists of methanol.

4. The process of claims 1 to 3, characterized in that the alkali fluoride used consists of sodium fluoride.

5. The process of claims 1 to 4, characterized in that the treatment is carried through at a temperature of from 10°C to 50°C.

6. The process of claims 1 to 5, characterized in that the removal of the oxide layer is enhanced electrochemically.

7. The process of claim 6, characterized in that the electrochemical enhancing of the removal of the oxide layer is carried out by the addition of alkali salts so as to increase the conductivity of

the solution and by means of counter-electrodes.

8. The process of claims 1 to 7, characterized in that the workpieces freed from the oxide layer are, prior to coating with a metal, rinsed with an inert solvent in an atmosphere free from water vapor and oxygen.

Revendications

1. Procédé d'élimination chimique des couches d'oxyde sur des objets en titane ou alliages de titante en vue de les revôtir ensuite de métaux caractérisé par le fait que l'on effectue ce traitement dans une solution organique anhydre d'un mélange de fluorure d'hydrogène et d'un ou plusieurs fluorures alcalins et/ou de fluorure d'ammonium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution utilisée est formée d'un alcool anhydre avec une teneur de 3 à 8% en poids de fluorure d'hydrogène, de 5 à 8% en poids de fluorure d'ammonium et de 5 à 10% en poids d'un fluorure alcalin.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'alcool anhydre utilisé est formé de méthanol.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le fluorure alcalin utilisé est formé de fluorure de sodium.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on effecture le traitment à une température de 10 à 50° C.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on assiste par voie électrochimique l'élimination de la couche d'oxyde.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'assistance électrochimique à l'élimination de la couche d'oxyde s'effectue par addition de sels alcalins pour l'augmentation de la conductivité de la solution et au moyen d'électrodes opposès.

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on rince les pièces débarrassées de la couche d'oxyde, avant de les revètir d'un métal, avec un solvant inerte dans une atmosphère exempte de vapeur d'eau et d'oxygène.