



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 139 958
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84109758.7

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 F 3/22**

(22) Anmelddatum: 16.08.84

(30) Priorität: 23.08.83 CH 4580/83

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.85 Patentblatt 85/19

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

(71) Anmelder: BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.
Haselstrasse
CH-5401 Baden(CH)

(72) Erfinder: Sova, Vladimir
Weihermattstrasse 6
CH-5507 Mellingen(CH)

(54) Verfahren zum elektrolytischen Polieren eines Werkstücks aus einer Legierung auf Nickel-, Kobalt- oder Eisenbasis.

(57) Elektrochemisches Polierverfahren für Fe-, Co- und Ni-Legierungen, insbesondere Nickelsuperlegierungen bei welchem dem auf der Basis einer starken Säure, mindestens einer schwach polaren organischen Verbindung und einem Fluorotensid aufgebauten Elektrolyten zusätzlich eine Fluorverbindung beigegeben wird. Bevorzugt wird HBF₄ in einer Menge von 5 bis 40 Vol.-% zugegeben. Weitere günstig wirkende Fluorverbindungen sind Ammoniumdifluorid, HF und Natriumfluosilikat.

EP 0 139 958 A1

103/83

22.8.83

- 1 -

Br/SC

Verfahren zum elektrolytischen Polieren eines Werkstücks
aus einer Legierung auf Nickel-, Kobalt- oder Eisenbasis

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zum elektrolytischen Polieren eines Werkstücks aus einer Legierung auf Nickel-, Kobalt- oder Eisenbasis nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1.

- 5 Beim elektrolytischen Polieren von Metallen und Legierungen der Gruppen IVB, VB, VIB und VIII des periodischen Systems der Elemente werden meistens Elektrolyte auf der Basis konzentrierter Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure eingesetzt. Durch die Wirkung der erwähnten Säuren sollte bei der anodischen Behandlung der Metallgegenstände eine bevorzugte Abtragung von Oberflächenrauheiten zustandekommen. Diese Abtragung kann bei geeigneter Einstellung der Arbeitsbedingungen bis zum Glänzen der Oberfläche führen. Zur Abklärung der Elektropolier-
10 vorgänge wurden verschiedene Theorien ausgearbeitet. Meistens sind es Ueberlegungen über physikalische Eigenschaften des Elektrolyten. Hier spielt eine wichtige Rolle die Viskosität des Elektrolyten hinsichtlich der Diffusionsvorgänge an der Anode. Ein anderer Faktor ist der Einfluss
15 der Leitfähigkeit bezüglich des Strom-Spannungsverhältnisses.
20

Das elektrolytische Polieren rostfreier Stähle ist unter anderem bekannt aus der DE-PS 938 402, DE-PS 754 703, DE-AS 1 913 570, US-PS 3 751 352. Das entsprechende Verfahren für Superlegierungen ist z.B. in der DE-OS 26 54 484 beschrieben.

Beim elektrolytischen Polieren sind hauptsächlich zwei gleichzeitig zu bewerkstellende Prozesse zu beachten: Die Einebnung der Oberfläche, d.h. die bevorzugte Auflösung der makro- bis mikroskopisch vorliegenden Rauheiten der Oberfläche, ohne dass dabei ein Kornangriff in die Tiefe erfolgt, sowie die Auflösung der gebildeten Metallocydschicht an der Oberfläche. Bei der Behandlung von Legierungen kommt noch ein dritter, wichtiger Faktor zum Zuge, die gleichmässige Auflösung von allen beteiligten Metallkomponenten. Diese gleichmässige Auflösung von allen in der Legierung vorhandenen Metallen ist umso schwieriger, je mehr die Metalle aus verschiedenen Gruppen des periodischen Systems der Elemente stammen. Bei sehr komplex zusammengesetzten Legierungen des Nickelbasis-Typs (beispielsweise Superlegierungen wie die "Nimonics") konnte zwar mit herkömmlichen Mitteln ein elektrolytischer Poliereffekt erreicht werden, doch blieb die Oberfläche stumpf und matt. Der Grund dafür ist die ungleichmässige Auflösung aller beteiligten Metalle oder sogar die Aufkonzentrierung der schwerlöslichen Komponenten an der behandelten Oberfläche. Der Elektrolyt auf Perchlorsäurebasis hat zwar sehr gute Elektropolierwirkung gebracht, aber aus der praktischen Sicht ist ein solcher Elektrolyt in der Produktion nicht verwendbar. Dazu ist die erforderliche Betriebstemperatur zu tief und es besteht die Gefahr des späteren korrosiven Angriffs durch abgebaute Chloridionen. Ausserdem besteht bei diesem Verfahren Explosionsgefahr und die Verwendungszeit (Lebensdauer) der Elektrolyten ist zu kurz.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach der Verbesserung der konventionellen Verfahren des elektrolytischen Polierens.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum elektrolytischen Polieren eines Werkstücks aus einer Nickel-, Kobalt- oder Eisenlegierung, insbesondere Superlegierung anzugeben, das saubere, glänzende Werkstückoberflächen liefert und ohne Explosionsgefahr unter normalen Werkstattbedingungen sowie im Raum und im Freien vorkommenden Temperaturen durchführbar ist. Der entsprechende Elektrolyt soll dabei eine möglichst lange Verwendbarkeit aufweisen.

- 10 Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

Ausführungsbeispiel I:

15 Zur Herabsetzung des Elektrolysebades wurden zunächst 6 Volumenteile konzentrierte H_2SO_4 mit 2 Volumenteilen C_2H_5OH gemischt. Dann wurde 1 Volumenteil HBF_4 beigemischt. Zuletzt wurden noch 1 Volumenteil Glyzerin und 0,1 Vol.-% eines Fluorotensids zugegeben. Danach wurde das Bad auf 20 die Arbeitstemperatur von 0 °C abgekühlt.

Das fertige Elektrolysebad hatte ungefähr folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---------------------------|-----|--------|
| Konzentrierte H_2SO_4 : | 60 | Vol.-% |
| C_2H_5OH : | 20 | Vol.-% |
| Glyzerin: | 10 | Vol.-% |
| HBF_4 : | 10 | Vol.-% |
| Fluorotensid: | 0,1 | Vol.-% |

Als Werkstück wurde eine Gasturbinenschaufel aus einer Nickel-Superlegierung mit dem Handelsnamen Nimonic elektrolytisch poliert. Das Werkstück wurde zunächst in organischen Lösungsmitteln entfettet und dann in eine geeignete Einhängevorrichtung (Gestell) gebracht. Das Gestell wurde

mit dem Werkstück als Anode in das Elektrolysebad eingehängt und eine Zellenspannung von 50 V eingestellt. Nun wurde während 3 min bei einer Stromdichte von 80 A/dm² etwa einer Temperatur von 0 °C elektrolytisch poliert. Nach 5 Abschluss des Poliervorganges wurde der Strom abgeschaltet, das Werkstück mit Gestell aus dem Bad herausgenommen und mehrmals in kaltem und warmem Wasser gespült. Dann wurde das Werkstück im Warmluftstrom bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C getrocknet. Nach der Entfernung aus dem Gestell und der Abkühlung auf Raumtemperatur zeigte das 10 Werkstück eine glänzende spiegelnde Oberfläche.

Ausführungsbeispiel II:

Zunächst wurden zur Zubereitung des Elektrolysebades 3 Volumenteile konzentrierte H₃PO₄ mit 5 Volumenteilen C₂H₅OH 15 und 1 Volumenteil Glyzerin sowie 1 Volumenteil Ammoniumdifluorid inkl. 0,1 Vol.-% Fluorotensid gemischt. Das Bad wurde auf eine Arbeitstemperatur von -10 °C abgekühlt. Das fertige Elektrolysebad hatte ungefähr folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|----|--|-----|--------|
| 20 | Konzentrierte H ₃ PO ₄ : | 30 | Vol.-% |
| | C ₂ H ₅ OH: | 50 | Vol.-% |
| | Glyzerin: | 10 | Vol.-% |
| | Ammoniumdifluorid: | 10 | Vol.-% |
| | Fluorotensid: | 0,1 | Vol.-% |

25 Das Werkstück bestand aus einer Nickelbasis-Superlegierung mit dem Handelsnamen Hastelloy. Vor dem elektrolytischen Polieren wurde es in organischen Lösungsmitteln (Trichloräthylen, Perchlорäthylen) entfettet und dann in eine Vorrichtung ähnlich wie unter Beispiel I beschrieben, einge- 30 hängt. Das Ganze wurde in das oben angegebene Elektrolysebad eingetaucht, wo es als Anode diente. Die Zellenspannung wurde auf den Wert 20 V eingestellt und während 5 min elektrolytisch poliert. Die Weiterbehandlung des Werkstücks,

das Spülen, Trocknen etc. erfolgte in der unter Beispiel I angegebenen Weise.

Ausführungsbeispiel III:

Zur Herstellung des Elektrolysebades wurden 2 Volumenteile 5 konzentrierte H_3PO_4 und 2 Volumenteile konzentrierte H_2SO_4 mit 2 Volumenteilen C_2H_5OH und 2 Teilen 2-Propanol gemischt. Ausserdem wurde eine Lösung von 1 Volumenteil Natriumfluosilikat und 1 Volumenteil HF inkl. 0,1 Vol.-% eines Fluorotensids hergestellt und der ersten Mischung beigegeben. Das auf diese Weise hergestellte Bad wurde auf 10 eine Arbeitstemperatur von 12 °C gebracht.

Das fertige Elektrolysebad hatte demgemäß ungefähr folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|----|---------------------------|-----|--------|
| 15 | konzentrierte H_3PO_4 : | 20 | Vol.-% |
| | konzentrierte H_2SO_4 : | 20 | Vol.-% |
| | C_2H_5OH : | 20 | Vol.-% |
| | 2-Propanol: | 20 | Vol.-% |
| | HF: | 10 | Vol.-% |
| | Natriumfluosilikat: | 10 | Vol.-% |
| 20 | Fluorotensid: | 0,1 | Vol.-% |

Als Werkstück wurde ein Bauteil aus einer austenitischen Eisenlegierung des Typs X10CrNiW 17/13 verwendet. Es wurde zunächst in organischen Lösungsmitteln entfettet und dann in ein geeignetes Gestell eingebaut. Des weiteren wurde 25 gemäß Beispiel I verfahren. Die Zellenspannung während des elektrolytischen Polierens wurde auf 70 V gehalten. Die Dauer des Polierens betrug 7 min. Die Behandlung des Werkstücks erfolgte dann in der unter Beispiel I angegebenen Weise.

30 Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiel beschränkt. Das Verfahren ist grundsätzlich auf Ni-, Co- oder Fe-Basislegierungen – vorwiegend austenitische Werkstoffe anwendbar. Dem in der Regel auf einer konzentrierten

nichtoxydierenden Säure wie H_2SO_4 oder H_3PO_4 aufgebauten, ferner ein Fluorotensid und eine schwache polare organische Verbindung enthaltenden Elektrolyten wird eine Fluorverbindung in Form eines einfachen oder komplexen 5 Fluorids in einer Menge von mindestens 2 Vol.-% beige- mengt.

Der Gehalt an konzentrierter H_2SO_4 oder H_3PO_4 kann zwischen 20 und 80 Vol.-% betragen. Würden beide vorgenannten 10 Säuren gleichzeitig verwendet, so betrüge deren Gehalt vorteilhafterweise je 10 bis 40 Vol.-%.

Als schwach polare organische Verbindungen werden vorzugsweise 10 bis 50 Vol.-% C_2H_5OH und 5 bis 40 Vol.-% Glycerin verwendet. Statt dessen können im Elektrolyten auch je 10 bis 30 Vol.-% C_2H_5OH und 2-Propanol enthalten 15 sein. Durchwegs werden dem Elektrolyten ca. 0,2 Vol.-% eines Fluorotensids beigegeben.

Als Fluorverbindungen, welche für das Verfahren geeignet und typisch sind, können HBF_4 (5 bis 40 Vol.-%); Ammoniumdifluorid (5 bis 40 Vol.-%) oder eine Mischung von HF 20 und Natriumfluorsilikat (je 5 bis 20 Vol.-%) Verwendung finden. Selbstverständlich sind auch andere Kombinationen von geeigneten Fluorverbindungen für die Durchführung des Verfahrens verwendbar.

Das elektrolytische Polieren wird vorteilhafterweise 25 bei Temperaturen zwischen -20 und +30 °C bei anodischen Stromdichten von 20 bis 250 A/dm² unter Zellenspannungen von 20 bis 70 V während 20 sec bis 20 min durchgeführt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum elektrolytischen Polieren eines Werkstücks aus einer Legierung auf Nickel-, Kobalt- oder Eisenbasis mittels einer konzentrierten nicht-oxdierende Säure sowie ein Fluorotensid und einer schwach polaren organischen Verbindung enthaltenden Elektrolyten, wobei das Werkstück zunächst entfettet und nach dem Polieren gespült und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass dem Elektrolyten mindestens eine Fluorverbindung in Form eines einfachen oder komplexen Fluorids in einer Menge von mindestens 2 Vol.-% beigemengt wird und dass das Polieren in einem Temperaturbereich von -20 bis +30 °C bei einer Stromdichte von 20 bis 250 A/dm² unter einer Spannung von 20 bis 70 V während einer Zeit von 20 sec bis 20 min durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt 20 bis 80 Vol.-% konzentrierte H₂SO₄ enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt 20 bis 60 Vol.-% konzentrierte H₂SO₄, 10 bis 50 Vol.-% C₂H₅OH, 5 bis 40 Vol.-% Glycerin, 5 bis 40 Vol.-% HBF₄ und 0,1 Vol.-% eines Fluorotensids enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt 20 bis 60 Vol.-% konzentrierte H₃PO₄ enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt 20 bis 60 Vol.-% konzentrierte H₃PO₄, 10 bis 50 Vol.-% C₂H₅OH, 5 bis 40 Vol.-% Glycerin, 5 bis 40 Vol.-% Ammoniumdifluorid und 0,1 Vol.-% eines Fluorotensids enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass der Elektrolyt je 10 bis 40 Vol.-% konzentrierte
 H_2SO_4 und H_3PO_4 ; ferner je 10 bis 30 Vol.-% C_2H_5OH
und 2-Propanol; je 5 bis 20 Vol.-% HF und Natriumfluor-
silikat und 0,1 Vol.-% eines Fluorotensids enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0139958

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 9758

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLAFFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl 4) |
|---|---|-------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | |
| A | US-A-2 542 779 (NEILL) | | C 25 F 3/22 |
| | --- | | |
| A | DE-B-1 220 697 (OHLE) | | |
| | --- | | |
| A | GB-A-2 017 150 (LATSZERESZETI ESZKOZOK GYARA) | | |
| | --- | | |
| A | DE-B-1 127 170 (MINNESOTA MINING) | | |
| | ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl 4) |
| | | | C 25 F 3/00 |
| | | | C 25 F 3/06 |
| | | | C 25 F 3/16 |
| | | | C 25 F 3/22 |
| | | | C 25 F 3/24 |
| | | | C 25 F 3/26 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| DEN HAAG | 29-11-1984 | VAN LEEUWEN R.H. | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | | |
| A : technologischer Hintergrund | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | | |
| O : nichtschriftliche Offenbarung | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | |
| P : Zwischenliteratur | | | |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | | |