



(11) **EP 1 923 490 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.05.2008 Patentblatt 2008/21

(51) Int Cl.:
C25F 3/16 (2006.01) **C25F 3/18** (2006.01)
C25F 3/20 (2006.01) **C25F 3/24** (2006.01)
C25F 3/26 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07018327.2**

(22) Anmeldetag: **18.09.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(30) Priorität: **14.11.2006 DE 102006053586**

(71) Anmelder: **POLIGRAT GMBH
81829 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Pießlinger-Schweiger, Siegfried
85591 Vaterstetten (DE)**
• **Böhme, Olaf
85435 Erding (DE)**

(74) Vertreter: **Wibbelmann, Jobst
Wuesthoff & Wuesthoff
Patent- und Rechtsanwälte
Schweigerstrasse 2
81541 München (DE)**

(54) **Elektropolierverfahren**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Elektropolieren von Oberflächen von Metallen und Metalllegierungen. Dieses Verfahren zeichnet sich insbesondere durch seine Anwendbarkeit auf ein breites Spektrum an Metallen aus. So eignet es sich zum Elektropolieren von Metalloberflächen, die aus Eisen, Wolfram, Magnesium, Aluminium oder einer Legierung dieser

Metalle bestehen. Der dabei verwendete Elektrolyt umfasst Methansulfonsäure sowie mindestens eine alkoholische Verbindung die ausgewählt ist aus aliphatischen Diolen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}(OH)_2$ mit $n=2-6$ und alicyclischen Alkoholen der allgemeinen Formel $C_mH_{2m-1}OH$ mit $m=5-8$.

EP 1 923 490 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrochemischen Polieren von Oberflächen von Metallen und Metalllegierungen. Der dabei verwendete Elektrolyt umfasst Methansulfonsäure sowie mindestens eine alkoholische Verbindung, die ausgewählt ist aus aliphatischen Diolen und alicyclischen Alkoholen. Dieses Verfahren eignet sich für Metalloberflächen, die aus Eisen, Wolfram, Magnesium, Aluminium oder einer Legierung dieser Metalle bestehen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Das Verfahren des elektrochemischen Polierens oder Elektropolierens dient dazu, Metalloberflächen hoher Reinheit zu erzeugen, die Metalloberflächen zu glätten und zu entgraten. Durch ein Glätten im Mikrobereich kann auch ein Glänzen der so behandelten Oberflächen bewirkt werden. Darüber hinaus können durch das Elektropolieren etwaige Spannungen in den äußeren Werkstoffschichten abgetragen werden.

[0003] Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Elektropolierverfahren, die zur Bearbeitung verschiedener Metalle bzw. Metalllegierungen verwendet werden können. In der Regel basieren diese Verfahren auf der Verwendung von Elektrolyten, die eine konzentrierte Mineralsäure wie etwa Phosphorsäure oder Schwefelsäure bzw. ein Gemisch konzentrierter Mineralsäuren umfassen, denen häufig Zusätze beigemischt werden, um die Wirkung der Elektrolyte weiter zu verbessern und so glattere und glänzendere Metalloberflächen zu erhalten. Beispiele für solche Zusätze sind etwa Chromsäure, Flusssäure, Aminfluoride oder organische Additive, wie beispielsweise Alkohole, Amine, Glycerin, usw.

[0004] All diesen herkömmlichen, vielfach industriell eingesetzten Elektrolyten ist jedoch gemein, dass sie nur für bestimmte Metalle und/oder Legierungen erfolgreich verwendet werden können und somit ein sehr begrenztes Einsatzprofil aufweisen. Zur Bearbeitung unterschiedlicher Metalle oder Legierungen ist es daher häufig notwendig, eine entsprechende Anzahl unterschiedlicher Elektrolyte bereitzuhalten. Dabei müssen die einzelnen Elektrolyte häufig streng getrennt voneinander gehalten werden und dürfen insbesondere nicht vermischt werden, da sie durch etwaige Vermischungen beschädigt und somit unbrauchbar werden könnten. Gelegentlich kann dies sogar dazu führen, dass gewisse Bestandteile der Elektrolyte miteinander reagieren und beispielsweise gesundheitsschädliche oder gefährliche Substanzen freisetzen. Darüber hinaus sind die Anforderungen an die Ausführung des Verfahrens und die Ausstattung der Elektropolieranlagen aufgrund der verschiedenen Elektrolyte oft auch sehr unterschiedlich, so dass für unterschiedliche Werkstoffe mehrere Anlagen bereitgehalten werden müssen.

[0005] Bei den Elektrolyten die hierbei für gewöhnlich verwendet werden, handelt es sich häufig um Gefahr-

stoffe, die entsprechend ihrer jeweiligen Toxizität, Brennbarkeit und/oder Gefährdungsklasse hinsichtlich ihrer Lagerung und Verwendung speziellen Anforderungen und Vorschriften unterliegen und entsprechende Vorkehrungen hinsichtlich Umweltschutz und Arbeitssicherheit erfordern. Dies verursacht wiederum einen nicht unerheblichen Aufwand und damit verbundene Kosten.

[0006] Die ideale Lösung für diese Probleme wäre ein Elektropolierverfahren, das sich zur Bearbeitung aller Metalle und Metalllegierungen gleichermaßen eignet und weitgehend unbedenklich hinsichtlich der damit verbundenen Umweltgefährdung und Arbeitssicherheit ist.

[0007] Aus dem Stand der Technik ist seit langem ein Elektrolyt bekannt, der den Anforderungen für eine universelle Verwendbarkeit weitgehend entspricht. Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus Perchlorsäure und Essigsäureanhydrid. Dieses Gemisch ist jedoch aufgrund der mit seiner Verwendung verbundenen Explosionsgefahr häufig industriell nicht einsetzbar, bzw. nur unter erheblichem sicherheitstechnischem Aufwand verwendbar.

[0008] Die Patentanmeldung WO 01/71068 A1 offenbart elektrolytische Polierverfahren, die offenbar für ein breites Spektrum an Metallen bzw. Metalllegierungen eingesetzt werden können. Diese Elektropolierverfahren verwenden unter anderem einen Elektrolyten aus Methansulfonsäure und Methanol. Dieser Elektrolyt hat jedoch den gravierenden Nachteil, dass er aufgrund seines hohen Anteils von über 80% an leicht flüchtigem Methanol gesundheitsgefährdend, feuer- und explosionsgefährlich ist. Daher kann ein solches Verfahren in der Regel nur bei sehr niedrigen Temperaturen, beispielsweise von höchstens 10°C, oder mit einem aufwendigen System zum sicheren Auffangen und Ableiten der entstehenden Dämpfe betrieben werden. Darüber hinaus ist eine Eignung dieses Verfahrens für Kohlenstoffstähle, Magnesium, Magnesiumlegierungen bzw. Aluminium-Silizium-Legierungen nicht offenbart.

[0009] Ein relativ breites Anwendungsspektrum scheint auch das in der Patentanmeldung US 2005/0045491 A1 offenbarte Verfahren aufzuweisen, das jedoch ebenfalls keine Eignung für Magnesiumhaltige Metalloberflächen oder solche aus Aluminium-Silizium-Legierungen offenbart. Der dabei verwendete Elektrolyt enthält mindestens 75 Gew.-% eines Alkylenglykols, wobei der Rest aus einem Chloridsalz der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle besteht.

Gegenstand der Erfindung

[0010] Gegenstand der hier vorliegenden Erfindung ist ein Elektropolierverfahren, das auf eine breite Palette von Metallen und Metalllegierungen mit gutem Erfolg angewendet werden kann und dabei weitestgehend unbedenklich hinsichtlich Arbeitssicherheit und Umweltschutz ist. Das Verfahren eignet sich zum Elektropolieren von Oberflächen aus so unterschiedlichen Metallen wie Eisen, Wolfram und Leichtmetallen, sowie von Oberflä-

chen aus Legierungen dieser Metalle. Insbesondere eignet es sich für Oberflächen aus Eisen oder einer Eisenlegierung, wie Nichteisen, Edelstahl (nichtrostende Stähle) oder Kohlenstoffstahl, der sowohl in gehärteter als auch in ungehärteter Form gemäß dem vorliegenden Verfahren elektropoliert werden kann; aus Wolfram oder eine Wolframlegierung, aus Magnesium, einer Magnesiumlegierung, Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, etwa auch einer Aluminium-Silizium-Legierung. Unter einer Legierung eines bestimmten Metalls werden Legierungen verstanden, in denen dieses Metall der Hauptbestandteil der Legierung ist, bezogen auf das Gewicht der Bestandteile der Legierung. Häufig umfasst dieses Metall (bzw. diese Metalle) mehr als 50 Gew.-% der Legierung.

[0011] Das Elektropolierverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet dabei als Elektrolyten eine Lösung, die Methansulfonsäure und mindestens eine alkoholische Verbindung umfasst, wobei die mindestens eine alkoholische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}(OH)_2$ mit $n = 2-6$ und alicyclischen Alkoholen der allgemeinen Formel $C_mH_{2m-1}OH$ mit $m = 5-8$. Insbesondere kann die alkoholische Verbindung mindestens ein aliphatisches Diol der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}(OH)_2$ umfassen, wobei $n = 3, 4, 5$ oder 6 ist. Dabei können sämtliche Isomere dieser aliphatischen Diole eingesetzt werden, solange die beiden Hydroxylgruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Beispiele hierfür sind etwa die Verbindungen 1,2-Propandiol, 1,2-Butandiol oder 1,4-Butandiol.

[0012] In einer speziellen Ausführungsform enthält der Elektrolyt als alkoholische Verbindungen sowohl mindestens ein aliphatisches Diol der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}(OH)_2$ als auch mindestens einen alicyclischen Alkohol der allgemeinen Formel $C_mH_{2m-1}OH$, wobei $n = 2-6$ und $m = 5-8$ sind.

[0013] Die alicyclischen Alkohole der vorliegenden Erfindung umfassen ebenfalls sämtliche Isomere, die der allgemeinen Formel $C_mH_{2m-1}OH$ mit $m = 5-8$ genügen. Dabei können sämtliche Kohlenstoffatome die Ringstruktur bilden, wie in Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cycloheptanol und Cyclooctanol; es ist aber ebenfalls möglich, dass ein oder mehrere Kohlenstoffatome eine Hydroxyalkyl- und/oder eine oder mehrere Alkyl-Seitenkette(n) bilden. Insbesondere bevorzugt sind Elektrolytlösungen die Cyclohexanol umfassen.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Elektrolyt gemäß dem Verfahren zum Elektropolieren der vorliegenden Erfindung ein Gemisch, das aus 5-93% Methansulfonsäure und 95-7% der mindestens einen alkoholischen Verbindung besteht. Diese Prozentangaben, wie auch alle weiteren in der vorliegenden Anmeldung beziehen sich, soweit nichts Gegenteiliges angegeben ist, auf das Gewicht der jeweiligen Substanzen und Lösungen. Insbesondere bevorzugt ist, dass der Elektrolyt 10-80% Methansulfonsäure und 90-20% der mindestens einen alkoholischen Verbindung umfasst. So

kann der Elektrolyt beispielsweise 20-50 % Methansulfonsäure und 50-80% der mindestens einen alkoholischen Verbindung umfassen.

[0015] Insbesondere zeichnet sich das Verfahren zum Elektropolieren gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch aus, dass neben Methansulfonsäure und alkoholischen Verbindungen keine weiteren Zusatzstoffe für den Elektrolyten benötigt werden. Dabei ist insbesondere zu erwähnen, dass der in diesem Verfahren verwendete Elektrolyt weder Chlorsäure oder Chromate enthält, noch Perchlorsäure bzw. deren Salze. Auch verwendet das Verfahren keine leicht flüchtigen Zusatzstoffe wie Methanol, Ethanol oder Ester, deren hoher Dampfdruck eine besondere Herausforderung für die Arbeitssicherheit sowohl hinsichtlich ihrer Brennbarkeit als auch ihrer Toxizität darstellt. Zudem enthält der Elektrolyt auch keine Flusssäure und ist auch aus diesem Grund erheblich unproblematischer im Betrieb.

[0016] Vorzugsweise enthält der in den Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Elektrolyt kein oder nur geringe Mengen an Wasser. So sollte der Wassergehalt des Elektrolyten einen Anteil von 10% Wasser nicht überschreiten. Darüber hinaus benötigt der Elektrolyt auch keinen Zusatz von Salzen zur Leitwert-erhöhung.

[0017] In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren bei einer Temperatur zwischen 40°C und 100°C durchgeführt. Insbesondere bevorzugt wird, das Verfahren bei einer Temperatur zwischen 60°C und 100°C durchzuführen. Da der Elektrolyt des vorliegenden Verfahrens keine leicht flüchtigen Bestandteile enthält, können solche höheren Temperaturen, beispielsweise Temperaturen bis 80°C, bis 90°C, bis 100°C oder sogar darüber verwendet werden, ohne dass spezielle Vorkehrungen, beispielsweise zum sicheren Auffangen und Ableiten entstehender Dämpfe notwendig sind. Die Möglichkeit, dass das Verfahren auch bei höheren Temperaturen durchgeführt werden kann, gestattet einerseits, dass das Elektropolierverfahren bei Bedarf in relativ kurzer Zeit durchgeführt werden kann, andererseits ermöglicht es, die beim Prozess des Elektropolierens freigesetzte Wärme nicht aufwendig abführen zu müssen. Somit kann auf eine aufwendige Kühlung weitgehend oder sogar ganz verzichtet werden. Sollte eine Kühlung verwendet werden muss diese daher auch keinen höheren Anforderungen an die Leistungsfähigkeit genügen.

[0018] Auch die anodische Stromdichte des hier vorgestellten Verfahrens ist weitestgehend frei wählbar. Vorzugsweise liegt sie in Abhängigkeit der jeweiligen Metalle bei Werten zwischen 3 und 40 A/dm² der zu polierenden Oberfläche, besonders bevorzugt bei 5-30 A/dm². Insbesondere Wolfram oder Wolframlegierungen erlauben die Verwendung höherer anodischer Stromdichten von beispielsweise etwa 30-40 A/dm². Aber auch die anderen hier beschriebenen Werkstoffe können erfolgreich bei höheren anodischen Stromdichten elektropoliert werden. Für Eisen-, Aluminium- und Magnesium-

haltige Oberflächen reichen jedoch meistens anodische Stromdichten von etwa 5-20 A/dm² völlig aus.

[0019] Die Dauer des Elektropoliervorgangs richtet sich natürlich jeweils nach dem bearbeiteten Metall, der Rauheit des zu polierenden Werkstücks, der gewünschten Abtragsmenge und der gewünschten Glättung der Oberflächen des Werkstücks, sowie der Temperatur und der Stromdichte.

[0020] Neben der breiten Anwendbarkeit besitzt das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber herkömmlichen Elektropolierverfahren weitere wesentliche Vorteile. So ist der verwendete Elektrolyt chemisch nicht aggressiv und verhält sich daher nach dem Abschalten des Elektropolierstroms, wie auch während der nachfolgenden Spülprozesse den elektropolierten Oberflächen gegenüber weitestgehend inert. Die Oberflächen werden nicht chemisch angegriffen und verätzt, so dass die Qualität der elektropolierten Oberflächen erhalten bleibt und keine speziellen Vorkehrungen erforderlich sind, den Elektrolyten so schnell als möglich von dem bearbeiteten Werkstück zu entfernen. Dies ist vor allem bei der Bearbeitung von Werkstücken mit geringer Korrosionsbeständigkeit von Bedeutung, wie sie etwa Normalstahl, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen aufweisen.

[0021] Neben dem Verfahren selbst in all seinen dargestellten Aspekten, richtet sich ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung auf die oben beschriebenen Elektrolyte, die in diesen Verfahren eingesetzt werden.

[0022] Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Diese Beispiele stellen lediglich mögliche Ausführungsformen des hier beschriebenen Elektropolierverfahrens und der dabei verwendeten Elektrolyte dar und sollen in keiner Weise eine Beschränkung auf die hier verwendeten Bedingungen implizieren.

Beispiele

[0023]

1.
Behandelte Oberfläche: Edelstahl Wst. Nr. 1.4301
Elektrolyt: 37% Methansulfonsäure + 63% 1,2-Propanediol
Temperatur: 80°C
Anodische Stromdichte: 10 A/dm²
Dauer: 15 min
Ergebnis: Spiegelglanz
2.
Behandelte Oberfläche: Werkzeugstahl (Kohlenstoffstahl)
Elektrolyt: 37% Methansulfonsäure + 63% 1,2-Pentandiol
Temperatur: 80°C
Anodische Stromdichte: 20 A/dm²
Dauer: 10 min
Ergebnis: Hochglanz

3.
Behandelte Oberfläche: Wolfram
Elektrolyt: 50% Methansulfonsäure + 50% 1,2-Propanediol
Temperatur: 80°C
Anodische Stromdichte: 40 A/dm²
Ergebnis: Hochglanz
4.
Behandelte Oberfläche: Magnesium
Elektrolyt: 20% Methansulfonsäure + 40% 1,2-Propanediol + 40% Cyclohexanol
Temperatur: 60°C
Anodische Stromdichte: 10 A/dm²
Dauer: 8 Minuten
Ergebnis: Hochglanz
5.
Behandelte Oberfläche: Aluminium-Silizium-Legierung AlSi₂O
Elektrolyt: 20% Methansulfonsäure + 80% 1,2-Butandiol
Temperatur: 80°C
Anodische Stromdichte: 10 A/dm²
Dauer: 12 min
Ergebnis: Hochglanz
6.
Behandelte Oberfläche: Aluminium-Magnesium-Legierung AlMg₁
Elektrolyt: 50% Methansulfonsäure + 50% 1,2-Propanediol
Temperatur: 80°C
Anodische Stromdichte: 10 A/dm²
Dauer: 10 min
Ergebnis: Hochglanz

Patentansprüche

1. Verfahren zum Elektropolieren von Oberflächen von Metallen, die ausgewählt sind aus Eisen, Wolfram und Leichtmetallen, sowie von Legierungen dieser Metalle, mit einem Elektrolyten, der
 - Methansulfonsäure und
 - mindestens eine alkoholische Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen der allgemeinen Formel C_nH_{2n}(OH)₂ mit n=2-6 und alicyclischen Alkoholen der allgemeinen Formel C_mH_{2m-1}OH mit m=5-8
 umfasst.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche aus Eisen oder einer Eisenlegierung wie Nickleisen, Edelstahl oder Kohlenstoffstahl, gehärtet oder ungehärtet, besteht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche aus Wolfram oder einer Wolframlegierung besteht.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche aus Magnesium, einer Magnesiumlegierung, Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht. 5
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche aus einer Aluminium-Silizium-Legierung besteht. 10
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die alkoholische Verbindung mindestens ein aliphatisches Diol der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}(OH)_2$ mit $n=3-6$ umfasst. 15
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aliphatische Diol 1,2-Propandiol und/oder 1,2-Butandiol umfasst. 20
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt aus 5 bis 93 Gew.-% Methansulfonsäure und 95 bis 7 Gew.-% der alkoholischen Verbindung oder Verbindungen besteht. 25
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt aus 10 bis 80 Gew.-% Methansulfonsäure und 90 bis 20 Gew.-% der alkoholischen Verbindung oder Verbindungen besteht. 30
10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die alkoholische Verbindung mindestens ein aliphatisches Diol und mindestens einen alicyclischen Alkohol umfasst. 35 40
11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alicyclische Alkohol Cyclohexanol umfasst. 45
12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt keine Chromsäure oder Chromate enthält.
13. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C durchgeführt wird. 50
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer Temperatur zwischen 60 und 100°C durchgeführt wird. 55
15. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer anodischen Stromdichte von 3 bis 40 A/dm² durchgeführt wird.
16. Elektrolyt zum Elektropolieren von Oberflächen von Metallen, die ausgewählt sind aus Eisen, Wolfram und Leichtmetallen, sowie von Legierungen dieser Metalle, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt ein Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11 ist.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0171068 A1 [0008]
- US 20050045491 A1 [0009]